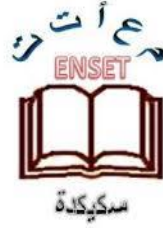


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de L'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Ecole normale supérieure d'Enseignement  
Département de physique et Chimie.



المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي – سكيكدة –  
قسم الفيزياء والكيمياء.

Mémoire de fin d'étude

مذكرة التخرج

En vue de l'obtention du diplôme: professeur d'enseignement secondaire

لنيل شهادة أستاذ تعليم ثانوي

الموضوع Thème

دراسة نظرية لتأثير الهندسة الجزيئية على ثابت التزاوج  
سبين سبين لمركب عضو معدني

من إعداد:

بوصبع مايسة

ميهورب أماني ملاك

لجنة المناقشة:

رئيسا  
مشرفا  
عضوا مناقشا  
عضوا مناقشا

م ع أ ت ت – سكيكدة  
م ع أ ت ت – سكيكدة  
م ع أ ت ت – سكيكدة  
م ع أ ت ت – سكيكدة

كرايم خير الدين  
مسقالجي سمير  
بوجدير اعتدال  
سايجي يوسف

Promotion Juin 2024 دفعة جوان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## الاهداء

الحمد لله الذي ما تم جهده ولا ختم سعي الا بفضله وما تخطى العبد من عقبات وصعوبات الا بتوفيقه

ومعونته

فالحمد لله على البلوغ ثم الحمد لله على التمام

الحمد لله حتى يبلغ الحمد منتهاه

الى من تتسابق الكلمات معبرة عن مكنون ذاتها الى من تتمتن الحب وتغزل الامل في قلبي عصفورا  
يرفرف فوق ناصية الحلم الى ملاكي في الحياة الى معنى الحب والحنان والتفاني الى مصدر الأمان الذي  
استمد منه قوتي الى من كانت الداعم الأول لتحقيق طموحي وكانت دعاواتها عنوان دربي و سر

نجاحي الى اغلى الحبايب امي الغالية .

الى من كلفه الله بالهبة والوقار الى من احمل اسمه بكل افتخار الى صاحب الأفعال الحسنة والسيرة

الطيبة الى من ساندي ولم يخل علي يوما بشيء الى ابي العزيز

الى من تحلو معه كل الأوقات وبقربه اشعر بالامن والأمان الى اغلى قلب بعد ابي وامي الى اخي

الوحيد امجد

الى سندي ومسندي واتكائي الى كنتفي الثابت الذي لا يميل الى ملجأئ الدائم والأخير و من  
خطى معي كل الخطوات ويسر لي كل الصعاب ولعب دور الأخ والصديق والمعلم الى خطيبي

وزوجي المستقبلي يوسف

الى صاحبة القلب الحنون، إلى من عرفها كل صغير وكبير بكرمها وطيبة قلبها الى من ساندتني في

اصعب الأوقات وكانت لي نعم الأخت والصديقة بسمه

الى كل عائلتي الكريمة وخاصة بنات خالي الذين هم بمثابة اخوتي رفيدة, عبير

إلى صديقتي الذين لم يتغيرو رغم الكلام واللقاء القليل الى شريكات الدرب الطويل الذين تذوقت

معهم اجمل اللحظات الى حبيباتي نسرين, هناء, نسام, ميساء, ريم

الى جميع زملاء الدراسة ورفيقات الإقامة كل باسمه أتمنى لكم التوفيق الى جميع اساتذتي الكرام الذين لم يتوانوا في مد يد العون لي في يوم من الأيام خاصة الأستاذة بوبكر سليمة وبودراهم مليكة

ملاك

الإهداء:

بسم الله الرحمن الرحيم

"وأخر دعواهم أن الحمد لله رب العالمين "

ما سلكنا البدايات إلا بتيسيره، وما بلغنا النهايات إلى بتوفيقه، وما حققنا الغايات إلا بفضلته، فالحمد لله الذي وفقنا إلى آخر اللحظات في مسيرتنا الدراسية

إلى من كل العرق جبينه وزين اسمي بأجمل الألقاب، من دعمني بلا حدود وأعطاني بلا مقابل، داعمي الأول في مسيرتي سندي وملاذي بعد الله نخري واعتزازي: أبي العزيز.

إلى من جعل الجنة تحت اقدامها، واحتضني قلبها قبل يديها وسهلت لي الشدائد بدعائها وغمرتني بدفتها، سر قوتي ونجاحي: أمي الغالية.

إلى قدوتي في الحياة ومثالي الأعلى جدي عثمان وسع الحنان والرعاية حفظه الله.

إلى ضلعي الثابت وأماني أيامي إلى من شددت عضدي بهم فكانوا لي ينابيع أرتوي منها إلى خيرة أيامي وصفوتها إلى قرة عيني: أيمن، محمد، أنيس وريتاج.

إلى شريك العمر رفيق الدرب والروح، إلى عمود القلب الذي أمن بي وأمدني بالقوة وكان خير عون لي وسند: زوجي منصف.

إلى أجمل الصدف، أخواتي التي لم تدهم أمني رفيقات الدرب والروح حبيبات القلب وعشرة العمر: بلقيس، مروة، ريان وإيمان.

إلى من خففني عنى تعب الطريق وصنع وجودهن الفارق: جيهان، وئام، ليديا، مونية، يسرى وشيماء.

إلى كل صديقاتي التي فرقنا ظروف الحياة.

وأخيرا من قال أنا لها نالها وأنا لها إن أبت رغما عنها أتيت بها، فالحمد لله شكرا وحبا وامتنانا على البدء

وانختم

مايسة

شكر وعرهان :

انطلاقا من العرفان بالجميل، فإنه ليسرنا أن نتقدم بالشكر والامتنان إلى الأستاذ والمشرف، الدكتور "مسقالي سمير" الذي مدنا من منابع علمه ومعرفته بالكثير، وحمدا لله بأن يسره في درينا ويسر به امرنا ، وعسى أن يطيل عمره، ليبقى نبراسا يضيء على أهل العلم وطلابه .

نشكر كذلك كل من الدكتور ميشال افريتيكين وزملاءه من مركز الوطني للبحث العلمي (CNRS) في CEA/Saclay بباريس وأيضا إلى الأستاذ عبدو بوسكين، أستاذ وعضو في فريق الكيمياء النظرية غير العضوية (CTI) التابع للوحدة المختلطة للبحث CNRS-6226، جامعة رين (فرنسا). على تعاونهم العلمي وارسالهم لنا المركبات التي قمنا بدراستها في عملنا هذا .

دون ان ننسى فريق مخبر الفيزياء الرياضية دون الذرية (LPMS) جامعة الاخوة منتوري قسنطينة 1 -

الجزائر على المساعدة في اجراء الحسابات

كما نتوجه بفائق الإحترام والتقدير إلى أساتذة أعضاء لجنة المناقشة الكرام :

الأستاذ : كرايم خيرالدين

الأستاذة: بوجدير اعتدال

الأستاذ : سايجي يوسف

لقبولهم مناقشة مذكرتنا وكلنا يقين أن ملاحظاتهم وآرائهم القيمة سيكون لها بالغ الأثر في إثراء هذا العمل  
فجزاهم الله خيرا.

أتقدم كذلك بفائق الشكر والاحترام والتقدير لجميع أساتذتنا الأفاضل الذين رافقونا منذ بداية المسيرة العلمية  
بالمدرسة العليا للأساتذة. أخص بالذكر كل أساتذة قسم الفيزياء والكيمياء والطايم الإداري للقسم.

## قائمة الاختصارات:

|                            |  |
|----------------------------|--|
| <b>DFT</b>                 | <b>(Density functional theory)</b> La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. |
| <b>HF</b>                  | <b>Hartree-Fock.</b>   |
| <b>B3LYP</b>               | <b>Becke - 3 paramètres - Lee, Yang Parr.</b>                                    |
| <b>KS</b>                  | <b>Kohn Sham</b>   |
| <b>ZORA</b><br>Zéro.)      | <b>Zero Order Regular Approximation</b> ( l'Approximation Régulière d'Ordre      |
| <b>ADF</b>                 | <b>Amsterdam Density Functional</b>  |
| <b>LDA</b>                 | <b>Local Density Approximation)</b> l'Approximation de la densité locale.        |
| <b>GGA</b><br>généralisée. | <b>Generalized Gradient Approximation)</b> L'approximation des gradients         |
| <b>AM<sub>1</sub></b>      | <b>Austin Model1.</b>  |
| <b>BP86</b>                | <b>Becke perdew 1986.</b>  |
| <b>B1PW91</b>              | <b>Becke-1 Perdew-Wang 1991</b>  |
| <b>ADF-GUI</b>             | <b>Amestrdam Density Functional Graphical User Interface</b>                     |
| <b>PBE</b>                 | la fonctionnelle de <b>Perdew-Burke-Ernzerhof</b>                                |
| <b>CLOA</b>                | <b>Combinaisons Linéaire des Orbitale Atomique</b>                               |
| <b>FP-LAPW</b>             | <b>Ful Potential Linearized Augmented plane wave</b>                             |
| <b>SCF</b>                 | <b>Self Consistent Filed</b>   |
| <b>SR-ZORA</b>             | <b>Spherically Resolved zero Order Regular Approximation</b>                     |
| <b>QR</b>                  | <b>Quasi Relativstic</b>   |
| <b>RCP</b>                 | <b>Relativistic Core Potentiel)</b>  |
| <b>RECP</b>                | <b>Relativistic Effective Core Potential</b>                                     |
| <b>TZP</b>                 | <b>Triple-Zeta Polarisées</b>  |
| <b>HDvV</b>                | <b>Heisenberg Dirac van Vleck</b>  |
| <b>F &amp; AF</b>          | <b>Ferromagnétique et AntiFerromagnétique..</b>                                  |
| <b>AMS</b>                 | <b>Amsterdam Modeling suite.</b>   |
| <b>Oms</b>                 | <b>Orbitales Moléculaires.</b>   |

|             |  |
|-------------|--|
| <b>OA</b>   | <b>Orbitales Atomique.</b>   |
| <b>PM3</b>  | <b>Parametric Method3</b>  |
| <b>PW91</b> | <b>Perdew et Wang (1991).</b>  |
| <b>STO</b>  | <b>Slater Type Orbital.</b>  |
| <b>TZ</b>   | <b>Triple Zeta</b>   |
| <b>RCP</b>  | <b>Ring Critical Point.</b>  |
| <b>CNDO</b> | <b>Complete Neglect Differential Overlap</b>   |
| <b>AM1</b>  | <b>Austin Model 1</b>  |
| <b>MNDO</b> | <b>Modified Neglect of Differential Overlap</b>  |
| <b>PM3</b>  | <b>Parametric Method 3</b>   |
| <b>SMM</b>  | <b>Single Molecule Magnet( aimants moléculaires singuliers)</b>                                      |
| <b>HS</b>   | <b>Haute Symétrie.</b>   |
| <b>BS</b>   | <b>Broken Symmetry( Symétrie brisée)</b>   |
| <b>NPA</b>  | <b>Natural Population Analyses</b>   |
| <b>MPA</b>  | <b>Mulliken Population Analyses</b>  |
| <b>NM</b>   | <b>Nalewajski Mrozek</b>   |
| <b>TBE</b>  | <b>Total Bonding Energy</b>  |
| <b>SOMO</b> | <b>Single Occupied Molecular Orbital( Orbitale moléculaire à occupation singulier.)</b>              |
| <b>HOMO</b> | <b>Highest Occupied Molecular Orbital( l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée.)</b> |
| <b>LUMO</b> | <b>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</b>   |

فهرس المحتويات:

| الصفحة      | الموضوع                                 |
|-------------|---|
|             | فهرس المحتويات                          |
|             | فهرس الجدوال                            |
|             | قائمة الأشكال                           |
| 1           | مقدمة عامة                              |
| الفصل الأول |   |
| 4           | I-1 معادلة شرودنغر                      |
| 6           | I-1-1 تقريب Born-Oppenheimer            |
| 7           | I-2-1 تقريب هارترى-فوك (Hartree-Foock)  |
| 9           | II-1-1 معادلة كلاين غوردين              |
| 9           | II-2-2 معادلة ديراك                     |
| 12          | III- الطرق الألفبائية ab initio         |
| 13          | III-1- طريقة هارترى فوك Hartree-Foock   |
| 13          | III-2- معادلات هارترى فوك Hartree-Foock |
| 14          | IV- الاندماج الخطي للمدارات الذرية CLOA |
| 15          | V-1- نظرية دالية الكثافة DFT            |
| 16          | V-2- مبادئ نظرية دالية الكثافة DFT      |
| 16          | VI-1- نظرية Kohn et Hohenberg           |
| 17          | VI-2- معادلة Kohn-sham                  |
| 18          | VI-3- حلول معادلة Kohn-sham             |
| 19          | VII- التأثيرات النسبية                  |

|              |   |
|--------------|---|
| 19           | VII-1- التقلص القطري للمدارات P و S   |
| 20           | VII-2- التوسع القطري للمدارات d و f   |
| 21           | VII-3- تزاوج مدار السبين spin-orbite  |
| 23           | VII-4- حد داروين  |
| 23           | VIII- مختلف التقريبات   |
| 23           | VIII-1- تقريب كثافة الموضع LDA  |
| 24           | VIII-2- تقريب التدرج المعمم GGA   |
| 26           | VIII-3- الدوال التابعة الهجينة (B3LYP)  |
| 26           | VIII-4- التقريب المنتظم من الدرجة صفر (zero-order Regular Approximation) ZORA |
| 27           | IX- الطرق النصف تجريبية Semi-empirique  |
| 29           | X- الطرق التجريبية methode Empirique  |
| الفصل الثاني |   |
| 33           | I- مقدمة  |
| 34           | II-1- المركبات العضومعدنية (compose organometallique)                         |
| 36           | II-2- المعادن الانتقالية  |
| 37           | III- مفاهيم حول المغناطيسية   |
| 38           | III-1- المغنطة M  |
| 38           | III-2- الخصائص المغناطيسية  |
| 38           | III-2-1- الخاصية الدايمغناطيسية   |
| 39           | III-2-2- الخاصية البارامغناطيسية  |
| 39           | III-2-3- الخاصية الفيرومغناطيسية  |
| 40           | III-2-4- الخاصية الضد الفيرومغناطيسية   |
| 40           | IV- المركب تجريبيا  |

|              |   |
|--------------|---|
| 42           | IV-1- تحليل الخصائص المغناطيسية لمركبات ثلاثية النواة تجريبيا   |
| 43           | V-1- برنامج الحساب ADF  |
| 44           | V-2- التفاصيل الحسابية  |
| 45           | VI- تكميم تبادل التزواج   |
| الفصل الثالث |   |
| 51           | I- النتائج والمناقشة  |
| 51           | I-2- تحسينات الهندسة  |
| 53           | II- تحليل النتائج   |
| 55           | II-2- تحليلات الهيكل الالكتروني                                 |
| 59           | II-3- الخصائص المغناطيسية                                       |
| 59           | II-3-1- دراسة تزواج ثابت التبادل المغناطيسي $J$                 |
| 65           | II-3-2- دراسة تشوهات هندسة نواة $Cu_2O_4U$ بالاعتماد $J_{Cu-U}$ |
| 71           | III- الخاتمة  |
|              | ملخص  |

| الصفحة | العنوان  | رقم الجدول |
|--------|--|------------|
|        | I-جداول الفصل الأول  |            |
| 20     | الفرق في الطاقة بين مدارات المركز ns و np وتلك ذات التكافؤ لذرة اليورانيوم الناتجة عن حساب DFT النسبي  | (1-I)      |
|        | III-جداول الفصل الثالث   |            |
| 54     | يمثل المسافات (Å) والزوايا (°) المُحسَّنة بواسطة ZORA/BP86/TZP للترابط المركب $Cu_2UL^i$ (pyr) <sub>x</sub> حيث (Li = قواعد شيف) في حالتها الخماسية العالية HS (S=2)   | (1-III)    |
| 56     | حسابات ZORA/B3LYP/TZP لنسبة كثافة السبين الذري ( $\rho$ ) والشحنات الصافية (q) باستخدام نموذج NPA، بالإضافة إلى روابط مايو (NM) $\langle Cu-Ob \rangle$ و $\langle U-Ob \rangle$ في مركبات $Cu_2UL^i$ في حالتها (BS) (HS)        | (2-III)    |
| 59     | يوضح قيم تم حسابها لطاقة الربط الكلية TBE للحالات HS و BS و BS1 و BS2 والطاقة الصفيرية (E0) بالإلكترون فولت) و القيم المقابلة ل $\langle S^2 \rangle$ للمركب $Cu_2UL^i$  | (3-III)    |
| 60     | يوضح ثوابت التزواج التبادلي ( $J_{12}J_{23}J_{13} (cm^{-1})$ ) المحسوبة بواسطة ZORA/B3LYP/TZP لمركب $Cu_2UL^i$ مقارنة بقيمة المعدلة $J_{min}$ .  | (4-III)    |
| 62     | يمثل طاقة الترابط الكلية (TBE) المحسوبة لحالات HS/BS لأنظمة CuUZnLi المختلطة ، فرق الطاقة ( $\Delta E = E_{BS} - E_{HS}$ (ev))، قيم $\langle S \rangle^2_{HS/BS}$ وثابت التزواج التبادلي المغناطيسي $J_{Cu-U} (cm)^{-1}$ (cm-1). | (5-III)    |

|    |   |         |
|----|---|---------|
| 64 | <p>TBE المحسوبة لحالات HS/BS لهياكل <math>2Cu_2ThL^{1,2}</math> . فرق الطاقة<br/> <math>\Delta E = E_{BS} - E_{HS}</math> (eV) ، قيم <math>\langle S^2 \rangle_{HS/BS}</math> وثابت الترابط المغناطيسي<br/> <math>J_{Cu-U}</math> (<math>cm^{-1}</math>).</p> | (6-III) |
| 66 | <p>الطاقات المحسوبة TBE HS/BS/BS1/BS2 (بالإلكترون فولت)<br/> للهاكل المختلفة fc1-5 لنموذج المركب <math>Cu_2UL^1(py)</math>.</p>   | (7-III) |
| 69 | <p>المساهمات المدارية الأكثر صلة المحسوبة ZORA/B3LYP/TZP ↓<br/> SOMOs لنموذج المركب <math>UL^1(py)</math> وروابط <math>Cu\_Ob/Ob\_U</math><br/> Mayer و NM مع تغير مسافة <math>Cu-U</math> (Å).</p>   | (8-III) |

قائمة الاشكال:

| الصفحة | العنوان   | رقم الشكل |
|--------|---|-----------|
|        | اشكال الفصل الثاني  |           |
| 35     | يمثل أنواع الروابط التي تكونها ذرة الكربون مع عناصر الجدول الدوري   | (1-2)     |
| 41     | يمثل طريقة الوصول لمركب $[L^iCu]_2U^{IV}$   | (2-2)     |
| 42     | يمثل الأساس الكربوني قاعدة شيف للهيدروكربونات   | (3-2)     |
| 46     | يمثل تفاعلات التزاوج المتبادل المختلفة  | (4-2)     |
| 47     | يمثل تكوينات حالة السبين  | (5-2)     |
|        | اشكال الفصل الثالث  |           |
| 52     | تمثيل للهياكل الجزيئية المحسنة بواسطة DFT/ZORA لمعقدات $Cu_2ULi$ .  | (1-3)     |
| 53     | المعلومات الهندسية لنواة $Cu_2UO_8$   | (2-3)     |
| 58     | يمثل تمثيلات كثافة السبين ZORA/B3LYP/TZP لحالات HS و BS و حالات BS1 و BS2 ذات السبين الأقل للمركب $Cu_2UL^i$ .                                      | (3-3)     |
| 68     | يمثل تمثيلات كثافة السبين ZORA/B3LYP/TZP للحالة HS لنماذج (py) $Cu_2UL^1$ التي تتوافق مع التغير المتماثل في مسافة الرابطة Cu--U من 3.50 إلى 3.65 Å. | (4-3)     |
| 70     | خرائط كثافة الأسطح المتساوية لـ SOMO (a)، (b)، SOMO-1، SOMO-24 (c)، و (d) SOMO-25.  | (5-3)     |

## مقدمة عامة:

في العقود القليلة الماضية تم اكتشاف انواع جديدة من المركبات العضو معدنية تتكون من معدن واحد، معدنين او أكثر تمتلك خصائص جديدة. يشهد هذا المجال حالة ملحوظة من التقدم على المستويين التجريبي والنظري خاصة بالنسبة للمركبات ثلاثية المعدن (خليط من معدن انتقالي وثقيل ) هذا النوع من المركبات تم دراسته مؤخرًا وأعطى خصائص هيكلية والكترونية وبصرية ومغناطيسية مثيرة للاهتمام مما فتح طرقًا واعدة لتطبيقات تكنولوجية في مجالات متعددة .

أحد الأهداف الأساسية لهذا المجال هو فهم العوامل التي تتحكم وتؤثر وتعيق التفاعلات بين المواقع المغناطيسية لثلاثة معادن. لذلك نحتاج لمعرفة التشكيلات الهندسية والالكترونية والمغناطيسية لهذه المركبات.

نظريًا: تم استخدام نظرية دالة الكثافة "DFT" ، مع الاخذ بعين الاعتبار التأثيرات النسبية بالتقريب ZORA وكذلك TZP و B3LYP مقترنًا بتقريب التماثل المكسور "BS" أثبتت هذه الطرق فاعليتها بنجاح في هذا النوع من الدراسة ومعالجة خصائص هذا النوع من الأنظمة.

تجريبيا: ان عملنا الحالي والذي كانت بدايته في أواخر 2014 عن طريق تصنيع مركبات من قبل إفريتيكين وزملاءه في مخابر خاصة وارسلت النتائج النهائية التي تتضمن تحديد الهندسة الجزيئية والسلوك المغناطيسي (مغناطيسي / ضد مغناطيسي) لهذه المركبات التي تحتوي ثلاثة مراكز مغناطيسية ذات توزيع  $3d-5f-3d$  لتأكد من النتائج المتحصل عليها تجريبيا من خلال إجراء مجموعة من الحسابات عن طريق البرنامج التطبيقي AMS2021. حيث سوف نحاول الإجابة عن عدة تساؤلات متعلقة بدور المداريات  $3d$  و  $5f$  في تحديد الخصائص المغناطيسية للمعقدات و كذلك دور الهندسة الجزيئية للقلب في ذلك.

حيث قسمت مذكرتنا الى ثلاثة فصول:

### الفصل الأول:

الذي يتناول عموما الجوانب النظرية وطرق الحساب في الكيمياء الكمومية ومختلف التأثيرات النسبية المهمة والتقريبات والأساليب المستعملة فيها.

اما الفصلين الثاني والثالث فهي تشمل الجانب التطبيقي يعتبر جوهـر اللب في دراستنا: نبدأ بالفصل الثاني الذي يتناول جميع المعلومات الخاصة بالمركب تجريبيا الذي هو دراسة قواعد شيف ثلاثية النواة ذات الصيغة  $Cu_2UL^i$  والتوزيع 3d-5f-3d مع التطرق أيضا الى خطوات الحساب.

اما الفصل الثالث الذي يتضمن مناقشة النتائج المتحصل عليها والتأكد من النتائج التجريبية وكذلك تأثير كل من الهندسة الجزيئية وثابت التزاوج على الخصائص المغناطيسية وضد مغناطيسية لمثل هذا النوع من المركبات.

## الفصل الأول:

# أساسيات الكيمياء الكهروميتة

## مقدمة:

إن معادلة شرودنغر لجملة كوانتية معينة لا يمكن حلها بدقة سوى في بعض الحالات البسيطة، فالجمل الواقعية تكون معقدة فلا نجد لها حلول إلا حلول تقريبية باستعمال تقنيات حسابية مختلفة، فهناك الطريقة الكلاسيكية (ميكانيكا الجزيئات) يعتقد فيها ان الجزيئات تتع فيها انتشارا حرا (عشوائيا) يعتمد هذا النموذج على القوانين لكلاسيكية للحركة والديناميكا، وهناك أيضا الطرق الحركية الجزيئية وهو نموذج أكثر دقة لتنبؤ بسلوك الجزيئات حيث نعتبر الجزيئات كجسيمات تتفاعل وتتصادم وهناك أيضا الطرق الكمومية التي تعتبر الأكثر تقدما وتعقيدا، وتعتمد هذه الطريقة على مبادئ الفيزياء الكمومية لوصف سلوك الجسيمات.

في النهاية كل هذه الطرق لها استخداماتها المناسبة حسب سياق المشكلة ودقة النتائج المطلوبة وفي هذا الفصل نتطرق إلى مختلف الطرق الكوانتية التي استخدمت لإيجاد الخصائص الإلكترونية للأنظمة الكيميائية.

### I- معادلة شرودنغر:

تعتبر معادلة شرودنغر المبدأ الأساسي في ميكانيك الكم وهي منطلق كل الدراسات الكمية، تصف كيفية تغير الحالة الكمومية لنظام فيزيائي بتطور الزمن، وقد صاغها العالم النمساوي إرفين شرودنغر عام 1925 [1] ولها أهمية خاصة في ميكانيك الكم حيث تعتبر كقانون التحريك الثاني لنيوتن في الفيزياء الكلاسيكية، وتعطى بالعلاقة العامة:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1-1)$$

حيث:

E : طاقة النظام.

$\Psi$  : دالة الموجة.

H : الهاملتوني.

هاملتوني الجملة يتألف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وكذلك طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي إن وجدت، عند غياب الحقل الخارجي نجد:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} + T_N \quad (2-1)$$

حيث:

❖ الطاقة الحركية للإلكترونات:

$$T_e = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_i) \quad (3-1)$$

❖ الطاقة الحركية للنوية:

$$T_N = \sum \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{(\alpha)} \quad (4-1)$$

❖ طاقة تفاعل نواة-نواة:

$$V_{NN} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (5-1)$$

❖ طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون:

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6-1)$$

❖ طاقة التفاعل إلكترون-نواة:

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,i} \left( -\frac{e^2 Z_e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \right) \quad (7-1)$$

- ❖  $i, j$ : معاملات تتعلق بالإلكترونات.
- ❖  $\beta, \alpha$ : معاملات تتعلق بالنوية.
- ❖  $M, m$ : كتل الإلكترونات والنوية على الترتيب.
- ❖  $Z_\alpha e$ : شحنة النوية.
- ❖  $|R_\alpha - R_\beta|$ : المسافة بين النواتين.
- ❖  $|r_i - R_\alpha|$ : المسافة بين الإلكترون والنواة.

❖  $|r_i - r_j|$  المسافة بين الإلكترونين.

في حالة السكون معادلة شرودنغر تكون مستقلة عن الزمن:

$$H\Psi(r; R) = E\Psi(r; R) \quad (8-1)$$

حيث:

$\Psi$ : دالة الموجة وتتعلق بكل إحدائيات الجسيمات (الإلكترونات والأنوية).

$E$ : تمثل القيم الذاتية الموافقة.

معادلة شرودنغر ل  $N$  ذرة تحتوي  $(Z+1)3$  متغير مستحيلة الحل [2]، وبهدف حل هذه المعادلة وضعت العديد من التقريبات

لتبسيطها نذكر منها:

**I-1- تقريب Born-Oppenheimer:**

تقريب بورن-ابنهايمر ويعرف أيضا بتقريب الأديباتيكي، يستعمل لتبسيط حل المعادلة السابقة حيث يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، الذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات وكتلة الأنوية (كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة) في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة، معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترون ويؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت [3] أي:

$$T_{NN} = 0 \text{ و } V_{ee} = C$$

يصبح الهاملتوني الكلي للجملة بعد التقريب يتألف من هاملتوني نووي وإلكتروني من الشكل:

$$H = V_{NN} + H_e \quad (9-1)$$

$H_e$ : الهاملتوني الإلكتروني.

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (10-1)$$

إذن معادلة شرودنغر للإلكترونات هي:

$$H_e \Psi_e(\mathbf{r}; R) = [T_e + V_e + V_{eN}] \Psi_e(\mathbf{r}; R) \quad (11-1)$$

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هارترى-فوك.

### I-2- تقريب هارترى-فوك (Hartree-Fock):

يعتمد هذا التقريب على نموذج الإلكترون المستقل حيث في عام 1928 فرض هارترى ان كل الكترون يتحرك وحيدا في الحقل المتوسط الذي يتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى وبذلك هذا التقريب يحول مشكلة العدد الكبير للإلكترونات إلى مشكلة إلكترون وحيد وهذا ما يجعل من الممكن وصف دالة الموجة الأحادية الالكترونية. [4 - 5]

ويكتب الهاملتون في هذا التقريب بالشكل التالي:

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i H_e \quad (12-1)$$

حيث:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + V_H(r_i) + \Omega_i(r_i) H_i \quad (13-1)$$

ومنه:

❖  $V_H(r_i)$ : يمثل الكمون الفعال لهارترى.

❖  $\Omega_i(r_i)$ : تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون.

وتكتب الدالة الموجية الكلية كجاء دوال موجية لكل إلكترون على شكل:

$$\Psi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(r_i) \quad (14-1)$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية:

$$E = \sum_i E_i$$

وتصبح معادلة Schrödinger كما يلي:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (15-1)$$

- في عام 1930 بين فوك ان الدالة الموجية التي وضعها هارترتي لم تأخذ بعين الاعتبار مبدأ الاستبعاد لباولي فقام بتحسين نموذج هارترتي بإدخال مبدأ السبين لنظام الالكترونات بحيث توجد  $N!$  احتمال لوضع  $N$  الكترون على  $N$  موضع [6].

❖ مثلا الامكانية الأولى:

$$\Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \Psi_n(r_n)$$

الامكانية الثانية:

$$\Psi_1(r_1) \Psi_3(r_2) \Psi_2(r_3) \dots \Psi_n(r_n)$$

$N!$  حد لنفس النوع الدالة الموجية هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الاشارتين (-) و (+) عند تطبيق كل التبديلات نتحصل على:

$$\Psi_{(x_1, x_2, \dots, x_N)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(x_1) & \dots & \Psi_N(x_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \dots & \Psi_N(x_N) \end{bmatrix}$$

حيث:

$$\text{معامل ثابت التعامد} : \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

- على الرغم من النجاح الكبير الذي حققته معادلة شرودنغر (وتقريباتها) في وصف الفيزياء الميكروسكوبية (فيزياء ذرية وغيرها) الا أن لهذه المعادلة مشكلتين تتلخص فيما يلي:

❖ أولاً: لا تتوافق معادلة شرودنغر مع النسبية الخاصة، حيث أنها غير قادرة على وصف الجسيمات تتحرك بسرعة غير مهملة أمام سرعة الضوء.

❖ ثانياً: تصف هذه المعادلة الجسيمات معدومة السبين فقط وبالتالي من خلال ميكانيك الكم والنسبية الخاصة، قام اوسكار كلين والترغوردن بوضع معادلة موجية نسبية مستقلة تصف الجسيمات عديمة السبين بشكل يتوافق مع ميكانيك الكم والنسبية الخاصة.

## II-1- معادلة كلاين غوردن:

في النسبية الخاصة طاقة جسيم حر تعطى بالمعادلة التالية:

$$E^2 = m^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (16-1)$$

ومنه المعادلة (1.4) تصبح:

$$E\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt} \quad (17-1)$$

$$E^2\Psi = \left(i\hbar \frac{d}{dt}\right)^2 \Psi \quad (18-1)$$

عند تبسيطها نحصل على معادلة كلاين غوردن كالتالي:

$$\left(\nabla^2 - \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2}\right) \Psi = \frac{1}{c^2} \frac{d^2\Psi}{dt^2} \quad (19-1)$$

- وهي معادلة تحوي المشتق الثاني لدالة الموجة بالنسبية للزمن وهذا ما يجعلها صعبة الحل على الرغم من توافق معادلة كلاين غوردن مع النسبية الخاصة لكنها تختص فقط بالجسيمات عديمة سبين ولهذا لا بد أن نرى معادلة أخرى تختص بالجسيمات ذات نصف السبين وان تتوافق مع ميكانيك الكم النسبية الخاصة [7]

## II-2- معادلة ديراك:

- عبارة عن معادلة موجية كمومية نسبية صاغها بول ديراك عام 1928م وتقدم وصفا للجسيمات ذات الأولية وبالتالي فهي تدمج بين نظرية الكم والنسبية الخاصة بعزم مساوي لنصف عدد صحيح أي  $(s = \frac{1}{2})$  وتمكن ديراك من حل المشكلة التي واجهت شرودنغر وكلاين غوردن بإيجاد معادلة تؤدي إلى اشتقاق اولي [8].

فاقتراح ديراك كتابة لمعادلته على الشكل التالي:

$$c\vec{\alpha}\vec{p} + \beta mc^2 E = \quad (20-1)$$

من اجل التبسيط نعتمد على الترميز التالي:

$$\vec{a}, X_i Y^j = \sum_i \sum_j X_i Y^j \quad X_{1,2,3,4} \equiv X_{x,y,z,ct}$$

بترتيب المعادلة ونضع  $\vec{a}$  على شكل  $a_i$  ونتحصل بذلك على الشكل:

$$mc^2 + \beta mc^2 (ca_i p^i) b^2 m^2 c^4 \quad (21-1) \quad E^2 = c^2 a_i p^i a_j p^j + (ca_i p^i) \beta$$

1, 2, 3, 4  $i, j =$

حيث:

$$a_i^2 = 1 \quad i = 1, 4$$

$$a_i a^j + a_j a^i = 1 \quad i \neq j$$

الاعداد  $a_i$  هي مضادة لبعضها البعض لكنها متوافقة مع  $p_i$

ويتم تمثيلها بمصفوفة مربعة من الرتبة 4 كما يلي:

$$a_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad (22-1)$$

حيث  $\sigma_i$  هي مصفوفة باولي :

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}; \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (23-1)$$

و

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (24-1)$$

بفرض:

$$(25-1) \gamma^i = \beta \alpha_i$$

نتحصل بذلك على معادلة ديراك:

$$(26-1) \left[ \gamma^i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \right] \Psi(\vec{r}, t) = 0$$

الالكترونون في وجود جهد خارجي  $U$  معادلة ديراك تصبح كالتالي:

$$= i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (27-1) \left[ ca \left( \vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right) \beta m_0 c^2 + eU \right] \Psi$$

في هذه العبارة  $\vec{A}$  تمثل الجهد الشعاعي للحقل المغناطيسي  $\vec{H}$  ويعطى كما يلي:

$$\vec{H} = \text{rot} \vec{A} \quad (28-1)$$

و U هو الجهد السلمي للحقل الكهربائي

تحتوي الطاقة النسبية أيضا على طاقته في حالة السكون ( $m_0c^2$ ) لهذا يتم استخدام دالة الموجة التالية:

$$(29-1) \Psi = \psi e^{-it \frac{im_0c^2}{\hbar}}$$

$$(30-1) \frac{\partial \Psi}{\partial \psi} = \frac{\partial \psi e^{-it \frac{im_0c^2}{\hbar}}}{\partial t}$$

بعد التبسيط نتحصل على:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = e^{-it \frac{m_0c^2}{\hbar}} \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \quad (31-1)$$

توضع  $\Psi$  بالشكل:

$$\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix}$$

بالتعويض في المعادلة تصبح:

$$(32-1) \left\{ \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - eU \right) \Psi_1 = c\vec{\sigma} \left( \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \Psi_2 \right.$$

$$(33-1) \left\{ \left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - eU + 2m_0c^2 \right) \Psi_2 = c\vec{\sigma} \left( \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \Psi_1 \right.$$

بعد التبسيط نتحصل على معادلة باولي التالية:

$$(34-1) i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \left( \frac{1}{2m_0} \left( \left( \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A} \right) \right)^2 + eU - \frac{e\hbar}{2m_0c} \vec{\sigma} \text{rot}\vec{A} \right) \Psi_1$$

$$(35-1) \mu = \frac{e\hbar}{2m_0c} \sigma = \frac{e\hbar}{2m_0c} s$$

هذا الحد له شكل الطاقة الكامنة لثنائي قطب مغناطيسي لمجال خارجي.  $\frac{e\hbar}{2m_0c} \vec{\sigma} \text{rot}\vec{A}$

الالكترون يتصرف كجسيم له عزم مغناطيسي s هو السبين spin، حيث السبين بالنسبة لميكانيك الكم النسبية هو خاصية مهمة للإلكترون.

$$(36-1) h_D = \text{cap} + \beta mc^2 + eU$$

$h_D$ : هو هاملتوليان ديراك

حل المعادلة يعطينا حل معادلة ديراك النهائية:

$$(37-1)h_D = \frac{p^2}{2m} + eU - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma}(\vec{E} \wedge \vec{P}) - \frac{e\hbar}{8m^2c^2} \text{div}\vec{E}$$

$$\vec{E} = \frac{Ze}{r^3} \vec{r}; \text{ حيث}$$

نجد في معادلة ديراك الهاملتوني غير النسبي  $\frac{p^2}{2m} + eU$  بالإضافة إلى:

$$1. \text{ الحد سرعة كتلة } h_{mv} = -\frac{p^4}{8m^3c^2}$$

$$2. \text{ حد تزاوج مدار السبين } = -\frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma}(\vec{E} \wedge \vec{P})h_{so}$$

$$3. \text{ حد داروين } h_{darwin} = -\frac{e\hbar}{8m^2c^2} \text{div}\vec{E}$$

بالنسبة لنظام متعدد الالكترونات الهاملتوني يكتب:

$$(38-1)H_D = \sum_i h^i D + \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{i,j}}$$

في حالة النظام الكلاسيكي لا يمكننا سوى تصور حل تقريبي لمعادلة ديراك.

### III- الطرق الألفبائية *ab initio*:

تعتمد الطريقة الألفبائية على معادلة شرودنغر اي أنها تعتمد على نظريات ميكانيك الكم [9] بشك  
ل كامل دون إضافة أي تقريب ولا تعتمد هذه الطرق على معلومات تجريبية، حيث تقوم معادلة شرودنغر  
بوصف حركة الإلكترون ضمن الجزيء وعند حلها نحصل على الطاقة وعلى الدالة الموجية ، وهذه الدالة  
الموجية تعبر عن التوزيع الإلكتروني للإلكترونات في الجزيء ومن خلال معرفة هذا التوزيع يمكن حساب  
قطبية هذا الجزيء (المركب) أي معرفة النقاط الغنية بالإلكترونات والنقاط الفقيرة بالإلكترونات، كما يمكن  
إيجاد العديد من خصائص المركب مثل: طاقة التآين ، طاقة الاهتزازات ، حساب البنية الفراغية الجزيئية  
، وغيرها ....

### III-1- طريقة هارترى فوك Hartree-Fock:

تعتبر نظرية HF من ابسط النظريات المبنية على أساس الدوال الموجية، حيث يتضمن  
الهاملتوني الموصوف سابقا مصطلحا مرتبط بالتفاعلات (تتافر) بين الالكترونات، يساهم هذا التتافر في  
الطاقة الاجمالية للنظام وهي ليست صغيرة جدا لذلك يجب أخذها في الإعتبار عند حل معادلة شرودنغر  
وهذا المصطلح يجعل من المستحيل حل معادلة شرودنغر تحليليا [10].

في محاولة التغلب على هذه الصعوبة، طور فوك وسلاتر نهجا جديدا، معتبرين ان كل إلكترون يتحرك في مجال متوسط تخلقه النوى الثابتة و (n-1) الالكترونات المتبقية.

إحدى خصائص هذه النظرية أنها تقسم معادلة شرودنغر متعددة الإلكترونات إلى عدت معادلات بسيطة أحادية الإلكترون وحل كل معادلة إلكترونية يعطي دالة موجية وحيدة الإلكترون تسمى مدار، وتعطي طاقة تسمى طاقة المدار.

### III-2- معادلات هارترى فوك Hartree-Fock

يتم البحث عن أفضل دالة موجية متعددة الإلكترونات مبنية على اساس محدد سلاتر عن طريق تقليل الطاقة الالكترونية، حيث تكتب الدالة الموجية على شكل محدد سلاتر ب  $\Psi = |\Psi^1\Psi^2\dots\Psi^n|$  تستعمل لحل المعادلة  $H_e\Psi_e = E_e\Psi_e$  [11] وحساب الطاقة الإلكترونية الموافقة.

$$E = \sum_i \langle \Psi_i(1) | H^c(1) | \Psi_i(1) \rangle + \sum_i \sum_{j < i} \left[ \langle \Psi_i(1)\Psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i(1)\Psi_j(2) \rangle - \langle \Psi_i(1)\Psi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_j(1)\Psi_i(2) \rangle \right] \quad (39-1)$$

دالة الموجة المتعددة الإلكترونات التي تقلل من هذه الطاقة يمكن أن تكون قريبة بالبحث عن حلول سبين - مدار لمعادلات هارترى-فوك:

$$F(1)\Psi_i(1) = \varepsilon_i\Psi_i(1) \quad (40-1)$$

$H^c$ : هاملتوني القلب الخاص بالإلكترون الذي يشمل الطاقة الحركية وطاقة جذب الالكترون من طرف

النواة.

J : المؤثر الكولومي.

$$(41-1) J_i(1) = \int_2 \Psi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(2) dr_2$$

K : مؤثر التبادل.

$$(42-1) K_i(1)\Psi_j(1) = \Psi_i(1) \int_2 \Psi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(2) dr_2$$

### IV- الاندماج الخطي للمدارات الذرية CLOA:

يمكن حل معادلات هارترى-فوك في حالة الذرات رقميا، في المقابل يجب إجراء تطويرات إضافية  
للأنظمة متعددة الإلكترونات [12].

التقريب  $CLOA$  (الدمج الخطي للمدارات الذرية) جاء به ميلكان، وهي تقنية لحساب المدارات الجزيئية  
بالتكريب الخطي للدوال الأساسية ويكون اختيار هذه الدوال الأساسية عادة على أساس المدارات الذرية  
(OA) للنظام [13]، حيث:

$$(43-1) \Psi_i = \sum_v C_{vi} \Phi_v$$

$C_{vi}$ : معاملات المدارات الجزيئية، ويجب ان يكون أحسن معامل الذي يقلل من الطاقة الإلكترونية  $E$ .

$\Phi_v$ : تمثل مجموعة المدارات الذرية التي تستخدم أساسا بتطوير المعادلات الجزيئية  $\Psi_i$ .

نعوض المعادلة 2 في المعادلة 1 ونضرب كل طرف في  $\Phi_u^*$  لنصل لمعادلات Roothaan:

$$(44-1) \sum_v F_{uv} C_{vi} = \Psi_i \sum_v S_{uv} C_{vi}$$

حيث:

$S_{uv}$ : عنصر من مصفوفة التداخل.

$F_{uv}$ : عنصر من مصفوفة فوك يكتب على الشكل:

$$(45-1) F_{uv} = H_{uv}^c + \sum_{\lambda\delta} P_{\lambda\delta} \left[ \left\langle \mu\delta \left| \frac{-1}{2} < \mu\delta \right| \lambda V \right\rangle \right]$$

$P_{\lambda\delta}$ : عنصر من مصفوفة الكثافة معرف ب:

$$(46-1) P_{\lambda\delta} = 2 \sum_i^{\text{occ}} C_{\lambda\delta}^* C_{\delta i}$$

$V-1$  - نظرية دالية الكثافة **DFT**:

تعتمد نظرية دالية الكثافة على نظريتين رياضيتين، الأولى قدمها كلا من كوهن وهوهنبارغ، ويتم ت  
طبيقها لإيجاد طاقة الإلكترون الأساسية في الجزيء، والثانية عبارة عن اشتقاقات لعدة معادلات قدمها ك  
ل من كوهن وشام. ومبدأها يكمن في حساب الطاقة  $E$  انطلاقا من الكثافة الإلكترونية الإجمالية  $\rho(x, y, z)$   
( بدلا من دالة الموجة وذلك بتحويل المسألة الكمومية من نظام متعدد الجسيمات الى نظام وحيد الجسيم  
[7]، كما افترض في نظرية هارترى فوك HF.

في نظرية دالية الكثافة ينخفض عدد المتغيرات التي يجب اخذها في الاعتبار الى أربعة (x,y,z,spin)

بينما في نظرية HF تكون دالة الموجة عبارة عن  $4N$  متغيرهي احداثيات  $N$  للإلكترونات وسبين.

$$(47-1)\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi(X_1, X_2 \dots X_N)|^2 dX_1 dX_2 \dots dX_N ; X_i \equiv r_i, S_i$$

يتم تعريف الكثافة الالكترونية على انها التكامل عبر جميع احداثيات المكان و spin وتحدد احتمالية العثور

ر على أحد الالكترونات  $N$  في عنصر الحجم  $dv$ .

خصائص الكثافة الالكترونية هي:

❖  $\rho(r)$  هي دالة موجبة ذات ثلاث متغيرات تميل الى الصفر عندما يميل  $r$  للملا نهاية وتكاملها على

ى كامل الفضاء يعطي عدد الالكترونات  $N$ :

$$\begin{cases} \lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = 0 \\ \int_{esp} \rho(r) dr = N \end{cases}$$

❖  $\rho(r)$  يمكن قياسها تجريبيا عن طريق انعراج الأشعة السينية

❖ على كل موقع نري يكون تدرج  $\text{div } \rho(r)$  منقطع:

$$\lim_{r_i, a \rightarrow 0} [\nabla_a + 2Z_a] \rho(r) = 0$$

❖ الشكل الاسي للمسافات البعيدة عن النواة يعطى كما يلي:

$$\rho(r) \sim \exp[-2\sqrt{2I}|r|]$$

حيث  $I$ : هي طاقة التآين الدقيقة

$-2-V$  مبادئ نظرية دالية الكثافة DFT:

تعتمد نظرية دالية الكثافة على المبادئ التالية:

نعتبر المعادلة  $f(x)=y$  حيث:

$X$ : هو متغير حقيقي

$Y$ : هو مقدار سلمي حقيقي

$f$ : هي دالة تربط  $x$  ب  $y$

نربط الدالية  $F$  بمقدار سلمي  $x$  لأي دالة  $f$  حيث:  $F(f)=x$

على سبيل المثال:  $x=\int_0^1 \sqrt{t} dt$  هي دالة للدالة  $\sqrt{t}$

### VI-1- نظرية Kohn et Hohenberg:

نظرية قابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات المتفاعلة، تقوم على نظريتين:

النظرية 01:

لكل نظام هناك دالة واحدة فقط تسمى دالة الكثافة الإلكترونية تحدد الطاقة الكلية لنظام متعدد الإلكترونات في حالته الأساسية [14].

$$E = E[\rho(r)] \quad (48 - 1)$$

النظرية 02:

نصف الطاقة اعتماد على الكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$ ، حيث تأخذ الطاقة أقل قيمة (أدنا قيمة) في حالة التوازن الأساسي لنظام أي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالة لكثافة الإلكترونات [14] كالآتي:

$$E = \min E(\rho) \quad (49-1)$$

يعبر عن دالة الطاقة ب:

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (50-1)$$

حيث:

$$F_{H,K}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (51-1)$$

$T, U$ : كمون التفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب .

باستخدام تقريب هارترى فوك نجد:

$$dr dr' + G(r) \quad (52-1) F_{H,K}(\rho) = \frac{1}{2} \int \int 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}$$

حيث:  $G(\rho)$  تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هارترى. كما أثبت فعلا من طرف كوهن وهونبارغ ان كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى.

اعتبر كوهن -شام عام 1965م أن كثافة الالكترونات هي كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية [15]، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة ب :

$$(53-1) \rho(r) = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r)$$

دالة الطاقة الكلية للإلكترونات  $E_e(\rho)$  هي:

$$T+V \quad (54-1) E_e =$$

T : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة تفاعل.

V : كمون تفاعل إلكترون-إلكترون.

أما  $E_e(\rho)$  تمثل طاقة هارترى فوك وتعطى ب:

$$(55-1) E_{H,F} = T_0 + (V_H + V_X)$$

$V_H$  : هو كمون هارترى.

$V_X$  : كمون تبادل الالكترونات.

كمون تفاعل الالكترونات يعرف ب:

$$(56-1) V_X = V - V_H$$

إذن الدالة  $F_{H,K}$  هي:

$$(57-1) F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0$$

$$(58-1) F_{H,K} = T_0 + V_H + (V_X + V_C)$$

حيث:

$T_0$ : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة الغير متفاعلة (الطاقة الحركية لكوهن شام).

$V_c$ : كمون ارتباط الالكترونات ويعرف كذلك ب:

$$(59-1) V_c = T - T_0$$

اما كمون التبادل -ارتباط:

$$(60-1)V_{XC} = V_X + V_C$$

ومنه دالة الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{XC} + V_{ext}(\rho) \quad (61-1)$$

واخيرا معادلة كوهن-شام هي:

$$(62-1)[T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)]\Phi_i(r) = \epsilon_i\Phi_i(r)$$

: Kohn-sham معادلة -3-VI

توجد طرق متعددة لحساب الطاقة منها DFT وهي الاكثر استخداما وتركيزا في مختلف الحسابات وترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون ومدارات كوهن-شام، كما ان طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPN تعتمد على مدارات كوهن-شام. [16]

ويعبر عن الكثافة بواسطة محدد سلانتر المكون من المدارات الجزيئية احادية الالكترون وهي المدارات المعروفة باسم مدارات كوهن-شام، وبالتالي دالة الموجة الاساسية هي:

$$(63-1)\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\Phi_\alpha(r)$$

$C_{i\alpha}$  : معاملات النشر لدالة الموجة، ولحساب هذه المعاملات يجب حل المعادلات الاساسية بطريقة

التكرارية SCF لان الطاقة المنخفضة الناتجة عن وظائف المدارات KS غير معروفة.

معادلة كوهن شام هي:

$$(64-1)(H - \epsilon_i O) = 0$$

H : هاملتوني كوهن -شام.

O : مصفوفة التداخل.

يسمح لنا حل معادلات كوهن-شام بإيجاد الكثافة الإلكترونية بشكل دقيق شرط أن تكون طاقة التبادل-الارتباط  $E_{xc}(\rho[r])$  محددة بدقة وحل هذه المعادلات تكراري وفقا لعملية SCF ويؤدي إلى معرفة الطاقة الإلكترونية الاجمالية للنظام.

## VII- التآثيرات النسبية:

يظهر حل معادلة ديراك للنظام الذري ان التآثيرات النسبية تتجلى بشكل أساسي من خلال التقلصات القطرية للمدات s و p كتآثير مباشر والتمدد الشعاعي للمدات f و d كتآثير غير مباشر ويضاف إلى ذلك تزواج مدار السبين ومصطلح داروين.

### VII-1- التقلص القطري للمدات P و S:

التقلصات القطرية مرتبطة بشكل أساسي بسرعة الإلكترونات القريبة من النواة مع العلم ان سرعة الالكترون بالقرب من النواة تكون كبيرة. ما يؤثر على المداريات ns و np تعطى سرعة الإلكترونات بالمعادلة التالية:

$$v = \frac{K^2 4\pi^2 e^4 Z^2}{\hbar^2}$$

ونصف قطر بور يعطى:

$$a_0 = (4\pi\epsilon_0) \frac{\hbar^2}{me^2}$$

هذه المعادلة تثبت ان نصف قطر بور يتناسب عكسيا مع كتلة الالكترون وبالتالي فإن الزيادة السرعة ستؤدي الى زيادة الكتلة وتقلص نصف القطر او تقلص المسافة بين الالكترون والنواة.

ومن ناحية أخرى فان التعبير النسبي للطاقة في حالة جسيم كتلته في حالة سكون  $m_0$  وكمية حركته p تعطى كما يلي:

$$E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} \quad (65-1)$$

التطور المحدود ل E في القوة  $C^{-1}$  يعطي:

$$E = m_0 c^2 + \frac{p^2}{2m_0} - \frac{p^4}{8c^2 m_0^3} \quad (66-1)$$

المصطلح الصحيح للحد  $-\frac{p^4}{8c^2 m_0^3}$  : هو الاستقرار كتلة سرعة.

وفقا ل [17] pyykko ziegler و [18] snijders فان التقلص نواة-الكترون أو ما تسمى التقلصات القطرية لالكترونات هي التي تصبح أثقل بالقرب من النواة وبالتالي تزداد طاقتها الحركية وتقترب من النواة أكثر، وهذا الانخفاض يؤدي الى طاقة مدارية اقل وجهد تأين اعلى.

VII-2- التوسع القطري للمدارات f و d :

في المدارات  $(n-1)d$  و  $(n-2)f$  للإلكترون عدد كم مداري كبير  $l=2$  أو  $l=3$  على التوالي وهي بعيدة عن النواة وتشكل حاجزا امام الالكترونات الأخرى ns و np مع  $l=0$  أو  $l=1$

جدول 1: يمثل الفرق في الطاقة بين مدارات المركز ns و np وتلك ذات التكافؤ لذرة اليورانيوم الناتج عن

حساب DFT النسبي

| Orbitale | Occupation | E(eV) relativiste | E(eV) non relativiste |
|----------|------------|-------------------|-----------------------|
| 1s       | 2.00       | -115532.7378      | -114236,2260          |
| 2s       | 2.00       | -21602.6806       | -28087,3731           |
| 2p       | 6.00       | -17968.6550       | -26025,3003           |
| 3s       | 2.00       | -5456.3282        | -11013,0335           |
| 3p       | 6.00       | -4447.0432        | -9548,1975            |
| 3d       | 10.00      | -3565.4543        | -8402,8127            |
| 4s       | 2.00       | -1389.7046        | -4147,1691            |
| 4p       | 6.00       | -1060.2090        | -3213,8671            |
| 4d       | 10.00      | -726.1715         | -2720,1402            |
| 4f       | 14.00      | -371.0232         | -1929,9441            |
| 5s       | 2.00       | -307.9661         | -884,8208             |
| 5p       | 6.00       | -206.1978         | -473,0951             |
| 5d       | 10.00      | -98.3482          | -328,4046             |
| 6s       | 2.00       | -47.5376          | -148,8529             |
| 6p       | 6.00       | -23.2338          | -49,8743              |
| 7s       | 2.00       | -4.3406           | -24,3681              |
| 5f       | 3.00       | -3.1262           | -11,2127              |
| 6d       | 1.00       | -2.4594           | -3,0901               |
| 7p       | 0.00       | -0.7543           | -0,2611               |

VII-3- تزاوج مدار السبين spin-orbite :

تزاوج مدار السبين هو تفاعل بين السبين وحركة جسيم في ميكانيك الكم، هذا التفاعل يمكن ان يسبب

انزياحا في مستويات الطاقة الإلكترونية مما يؤدي إلى فصل الخطوط الطيفية [7] حيث يتفاعل العزم الم

غناطيسي الذاتي للإلكترون الحر (دوان الإلكترون حول نفسه):

$$(67-1)M_s = \frac{q_s}{m_s}$$

مع العزم المغناطيسي المداري (عملية الحث المغناطيسي):

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \wedge \vec{E} \quad (68-1)$$

وهذا الاخير (الحث المغناطيسي) ناتج عن حركة الالكتران حول النواة بسرعة  $(v = \frac{p}{m})$

E : هو المجال الكهروستاتيكي الناتج عن النواة

والطاقة المقابلة لهذا التفاعل هي:

$$(69-1)h_{so} = -MB_s$$

$$(70-1)h_{so} = \frac{1}{2m^2c^2r} \frac{dU(r)}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

حيث :  $U(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  هي الإمكانيات الهيدروستاتيكية الكولومية لذرة الهيدروجين (الطاقة الكامنة للذرة)

اي:

$$(71-1)h_{so} = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \left(\frac{1}{r}\right)^3 \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$A = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2} \quad \text{نضع:}$$

نعلم ان:

$$(72-1)\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$(73-1)\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2$$

$$(74-1)\vec{L}\vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)$$

نجد:

$$(75-1)h_{so} = \frac{1}{2} A \left(\frac{1}{r}\right)^3 (J^2 - L^2 - S^2)$$

نسب العبارة الاخيرة، لدينا  $s = \frac{1}{2}$  ومنه:

$$(76-1)h_{so} = \frac{1}{2} \xi_{nl} \left[ J(J+1) - L(L+1) - \frac{3}{4} \right]$$

$$\xi_{nl} = \alpha^2 \frac{RZ^4}{n^3 L(L+\frac{1}{2})(L+1)} \quad \text{و}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \quad \text{ونضع :}$$

يعرف بثابت التزاوج  $\xi_{nl}$  وهو يرمز لطاقة المستويات المنقسمة (الاطياف)

تم الاعتماد على الترميز  $^{2S+1}X_J$

$$\text{حيث:} \quad \begin{cases} J = l + s \\ s = \frac{1}{2} \end{cases} \quad \text{مع} \quad -J \leq m_J \leq +J$$

VII-4- حد داروين:

هو التعديل الديناميكي الكهرومغناطيسي يأخذ بعين الاعتبار الطابع الغير محلي للتفاعل بين الإلكترون و المجال الكهربائي الساكن للنواة، حيث يتم أخذ الإلكترون كتوزيع لشحنة وليس كنقطة مادية ولهذا فإن حد داروين لا يؤثر إلا على الإلكترونات من النوع s التي لها كثافة شحنة غير صفرية [7].

VIII- مختلف التقريبات:

تم تطوير العديد من أنواع داليات التبادلية-الترابطية، ويمكن تصنيفها إلى ثلاث عائلات رئيسية LDA و GGA وكذلك والهجينة (الدالية الأكثر شيوعاً في العائلة الهجينة هي الدالية B3LYP).

VIII-1- تقريب كثافة الموضع LDA:

سنة 1965 اقترح كل من كوهن وشام تقريب الكثافة الموضعية [19] لحل مشكلة دالية التبادل-الارتباط ويكون هذا وفق غاز الكروني منتظم واعتبار نظام الالكترونات اللامتجانس كنظام متجانس موضعياً [7].

وطاقة التبادل-الارتباط تكتب كما يلي:

$$E_{\text{ex}}(\rho) = \int (\rho(\vec{r}))^2 d\vec{r} \quad (77-1)$$

( $\rho$ ) : تمثل طاقة التبادل ولارتباط الكلية للجسيم حيث يمكن تقسيمها الى جزئين واحدة للارتباط ( $\rho$ )

والأخرى للتبادل ( $\rho$ ) وتكتب كما يلي:

$$E_{\text{ex}}(\rho) = E_{\text{ex}}(\rho) + E_{\text{ex}}(\rho) \quad (78-1)$$

$$E_{\text{ex}}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) [E_{\text{ex}}(\rho(\vec{r})) + E_{\text{ex}}(\rho(\vec{r}))] d\vec{r} \quad (79-1)$$

حيث:  $E_{\text{ex}}$  و  $E_{\text{ex}}$  قيمتين معروفتين من اجل أي نظام

$$[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.4581}{r_s} \epsilon_{xc}^{LDA} \quad \text{و} \quad [\rho(\vec{r})] = \frac{-0.44}{r_s+7.8} \epsilon_c^{LDA} \quad \text{طاقة الارتباط:}$$

حيث  $r_s$  : نصف قطر فيغنر-سيتر (نصف قطر كرة يحتوي الإلكترون)

هذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم ونعلم أنه في الأنظمة الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة موضعياً لهذا السبب يستعمل في الغالب تقريب التدرج المعمم GGA.

VIII-2- تقريب التدرج المعمم GGA:

التقريب GGA جاء لمحاولة تحسين دقة التقريب LDA من خلال الأخذ بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات  $\rho(r)$  عبر التدرج  $\nabla\rho(\vec{r})$ ، يتم ذلك عن طريق إعادة ترجمة النتيجة المتحصل عليها في تقريب LDA كسلسلة لنشر تايلور في التقريب التدرج المعمم GGA وتعطى طاقة تبادل-ترابط في هذا التقريب ب [20] كما يلي:

$$(\rho(r^{\rightarrow})) = \int \epsilon_{xc} [(r^{\rightarrow}), (r^{\rightarrow})](r^{\rightarrow}) d\vec{r} \quad (80-1) E_{XC}^{GGA}$$

بأخذ سبين الإلكترون في الاعتبار تصبح المعادلة:

$$(\rho(r^{\rightarrow})) = \int \epsilon_{xc} [\rho_{\alpha}(r^{\rightarrow}), \rho_{\beta}(r^{\rightarrow}), \nabla\rho_{\alpha}(r^{\rightarrow}), \nabla\rho_{\beta}(r^{\rightarrow})](r^{\rightarrow}) d^3r \quad (81-1) E_{XC}^{GGA}$$

هناك تقريب آخر يسمى GEA وهو تطوير سلسلة تايلور لتدرج الكثافة  $\nabla\rho$  ويعطى:

$$(\rho) = \int \epsilon_{XC}^{GEA} [(r^{\rightarrow})] (r^{\rightarrow}) + \int \epsilon_{XC} [(r^{\rightarrow})] \frac{\nabla\rho(r^{\rightarrow})}{\rho^{3/4}} dr^{\rightarrow} \quad (82-1) E_{XC}^{GEA}$$

حيث  $\epsilon_{XC}^{GEA}$  لا تقي بجميع شروط الحدود التي تعطي للتقريب LDA معنىً فيزيائياً معيناً، فإن هذا التقريب من GEA يجبرنا على احترام شروط الحدود المهمة، وقد تم اختبارها تجريبياً على مجموعة من حسابات الخصائص لمجموعة محددة من الجزيئات.

لقد حسن هذا الجزء بشكل كبير أداء تقريب GGA، كما انها توفر جزء واضحاً ومحدداً في حد  $\nabla\rho$  في  $V_{XC}$ .

بالنسبة للدالية، فإن طاقة التبادل المعطاة بالعلاقة التالية:

$$= E_X^{LDA} - \int (s) \rho^{\frac{3}{4}}(r^{\rightarrow}) d\vec{r} \quad (83 - 1) E_X^{GGA}$$

حيث:

$$S(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{3/4}(\vec{r})} \quad (84-1)$$

$S(\vec{r})$ : هو عدد كمي بلا ابعاد يدعى تدرج الكثافة المنخفض

لدينا دالتان من  $F(s)$  أكثر تطبيقاً في طاقة التبادل هما:

- دالية مناسبة لطاقة التبادل للغازات المثالية، معروفة بدقة، مثل دالية (Becke (1988)

$$F^{B88} = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \sinh^{-1} s}, \beta = 0.0042$$

هذه الدالية تصحح التدرج لطاقة التبادل LDA

- تتطور طاقة التبادل وتصحح بدوال كسرية للقوى من نوع  $s$ ، مثل دالية (Perdew (1986):

$$(85-1)F^{P86} = \left[ 1 + 1.296 \left(\frac{s}{p}\right)^2 + 14 \left(\frac{s}{p}\right)^4 + 0.2 \left(\frac{s}{p}\right)^6 \right]^{\frac{1}{15}}$$

حيث :

$$p = (24\pi^2)^{1/3}$$

هذه الدالية تصحح التدرج لطاقة الارتباط LDA.

يمكننا أن نستنتج أن الدالية BP86 التي نستخدمها في هذا العمل هي مزيج من داليتي تصحيح Becke و Perdew باستخدام تقريب GGA ويمكننا القول إنه تم إثبات أداء هذه المجموعات من الدوال ال فعالة في الكيمياء العضوية للاكتينيدات، ولكن هناك أيضاً تصحيحات أخرى مثل تصحيح بيردي-وانغ (PW91)[21].

هناك أيضاً فئة أخرى من التقريبات المختلفة عن LDA و GGA، تسمى الفئة الهجينة، وأكثر الأمثلة المعروفة في هذه الفئة هي الدالية B3LYP، حيث يمكن من خلالها إيجاد نسبة دقيقة من طاقة التبادل عن طريق حساب Hartree-Fock.

VIII-3- الدوال التابعة الهجينة (B3LYP):

ظهر جيل جديد من الدوال التابعة وهي الدوال التابعة الهجينة، حيث يتم فيها دمج نظرية تابعة الدالة DFT مع نظرية هارترلي-فوك HF، اول دالة تابعة اقترحت من قبل Becke التي تحتوي على 50% من تبادل هارترلي فوك HF وهي الدالة التابعة (HafI and HafI) [25]، وتكتب طاقة التبادل -ارتباط:

$$(86-1)E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + \alpha_0 (E_x^{exacte} - E_x^{LSDA}) + \alpha_x \Delta E_x^{B88} + \alpha_c \Delta E_c^{PW91}$$

( $\alpha_c, \alpha_x, \alpha_0$ ) عوامل نصف تجريبية تحسب من معطيات تجريبية.

هناك العديد من الدوال الهجينة منها: B3LYB ، PBE0،B1LYP ، B1PW91...

إن غالبية الداليات في هذا المجال سميت بأسماء الحرف الاول لمؤلفيه وسنة إنشائها، اي اسماء الدوال الهجينة متضمنة لمعلوماتها مثل B3LYP هي الأكثر استخداما في DFT وتم تطويرها بالفعل من خلال ا لجمع بين دالية التبادل-الترابط من GGA وتبادل Hartree-Fock، وB3LYP مأخوذة في تسميته من ا لمعاني التالية: Becke، 3 إعدادات، ومألفيها (Paar ، Yang،Lee) [22].

حيث تكتب:

$$+ \alpha_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + \alpha_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + \alpha_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (87-1) E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA}$$

VIII-4- التقريب المنتظم من الدرجة صفر ZORA (zero-order Rrgular Approximation):

في الكيمياء الكمية يوجد عدة طرق او تقريبات الهاملتوني النسبي لديرارك، سواء كانت من النوع lab-init او DFT التي استخدمناها في هاملتوني ZORA (التقريب المنتظم من الدرجة صفر) ذي مكونين متدرجين هم ا مصطلحات الكتلة-سرعة  $h_{mv}$  وداروين  $h_D$  تم تطويره بواسطة Snijders،Ziegler، ... [8] او مدمج ف ي برنامج AMS.

طريقة DFT/ZORA هي وصف تقريبي للمعادلات الدقيقة رباعية المكونات لديرارك-كوهن وشام [23] وطريقة DFT شبه النسبي (QR) المتدرج، دمجت معادلات كوهن-شام غير النسبية مع ثلاثة تصحيحات نسب ية رئيسية، وهي مصطلحات كتلة -سرعة وداروين واخيرا مصطلح التزاوج مدار السبين  $h_{so}$  ويتم اخذه عل ى شكل اضطراب، حيث:

مصطلح الكتلة-السرعة  $h_{mv}$  : عامل الطاقة الحركية.

مصطلح داروين  $h_D$  : عامل الجهد الغير نسبي.

مصطلح التزاوج مدار السبين  $h_{so}$  وهو عموما فعال للالكترونات التكافؤية، يتم اهمال هذا المصطلح ف ي إطار النهج النسبي السكوني يأخذ في الحسابات لتحسين الهندسة وكذا لإجراء حسابات ذات هندسة ثابتة.

برنامج AMS يستخدم في تقريب النواة المجمدة بالقياس إلى الإمكانيات شبه النسبية RCP او RECP الم ستخدمة في طرق DFT او في البداية في الحسابات ab-intio القائمة على دالة الموجة، في معظم التقريب

ات لا يتم التعامل مع الالكترونات الداخلية ولاكن في كود ADF يتم التعامل مع كثافة الالكترونات الداخ  
ية وامكاناتها عن طريق حل المعادلات النسبية ذات الاربعة مكونات لبرنامج ديراك الفرعي.

القواعد الذرية المستخدمة في حساباتنا لوصف الالكترونات التكافؤية هي نوع ثلاثي تكافؤ (TZP) وهي ع  
بارة عن مدارات سلاتر (STO) مضاف اليها دالة استقطاب لجميع الذرات.

التقريب SR-ZORA (التقريب الصفري المنتظم النسبي) تم تقديمه في كود ADF بواسطة Baerends و va  
n lenthe لإزالة التفردات في المعادلات النسبية والتي كانت في الاصل سبب الامكانات الكولومية، حيث  
الهاملتوني الفعال ZORA لا يأخذ في الاعتبار سوى مصطلحات التأثيرات النسبية ذي الابعاد الواحدة والت  
ي تعبر عن الكتلة مع السرعة ومصطلح داروين [24]:

$$H^{ZORA} = V + \vec{\delta P} \frac{c^2}{2c^2 - v} \vec{\delta P} = V + \vec{P} \frac{c^2}{2c^2 - v} \vec{P} + \frac{c^2}{(2c^2 - v)^2} \vec{\delta} (\vec{V} - \vec{P}) \quad (88-1)$$

معادلة للقيم الذاتية، تكتب:

$$(89-1) H^{ZORA} \Phi^{ZORA} = \left( V + \vec{\delta P} \frac{c^2}{2c^2 - v} \vec{\delta P} \right) \Phi^{ZORA} = E^{ZORA} \Phi^{ZORA}$$

#### IX- الطرق النصف تجريبية Semi-empirique:

طرق مستخدمة في الكيمياء النظرية تعتمد على معادلة شرودنغر وتشبه طرائق *ab-initio* التي يتم فيها  
استهلاك معظم وقت الحساب بواسطة حسابات التكاملات وفي محاولة تقليل الوقت الحسابي ظهرت  
الطرق النصف تجريبية التي تقوم على استبدال التكاملات المعقدة في طرائق *ab-initio* بمعاملات  
وتكاملات تجريبية حيث يتم سحب هذه التكاملات (ذات النتائج الجيدة والدقة العالية) من المكتبة (قاعدة  
البيانات) اي يتم حل معادلة شرودنغر باستخدام معاملات تجريبية ، وهذا هو الاختلاف بين انواع هذه  
المجموعة من الحسابات حيث تختلف بقاعدة البيانات المستخدمة اي المعاملات والتكاملات التجريبية  
.[26]

تستخدم هذه الطرائق في عدت مجالات من بينها:

- الانظمة العضوية والعضوية-المعدنية والانظمة الصغيرة للعديد من المركبات.
- الانظمة الغازية والانظمة المحاطة بالمذيب.
- حساب المستويات الطاقوية للحالات المستقرة والانتقالية والمثارة.

مبدأ هذه الطرق:

في الطرق النصف تجريبية يتم تضمين الالكترونات في الطبقات الداخلية في النواة الذرية أي تأخذ في الاعتبار فقط إلكترونات الطبقة الخارجية وذلك لتقليص عدد التكاملات في الحساب [27]، ويتم ذلك بإدخال تقريبات من بينها :

- إهمال تكاملات التداخل في حل معادلات *SCF*.

- جميع تكاملات ثنائية الالكترون ذات 3 أو 4 مراكز تفرض على أنها معدومة، بينما ذات المركز أو المركزين تهمل.

طريقة: *CNDO*

هي الطريقة الأقدم في الطرق النصف تجريبية اقترحت من طرف *Popel*، *Segal* و *Santy* في سنة 1965م. يتم فيها إهمال تام للتداخل التفاضلي ولاكن خطأها الرئيسي هو أنها لا تأخذ بعين الاعتبار قاعدة هوند وفي هذه الحالة الطريقة لا تسمح بحساب بعض المقادير المتعلقة ب *spin*.

طريقة: *AMI*

طورت هذه الطريقة من طرف *M.Dewer* سنة 1985م، تهدف إلى تصحيح بعض العيوب بمعاملات طريقة *MNDO* التي تعطي قيم غير مقبولة لروابط الهيدروجينية والمبالغة في تقدير طاقات التنشيط.

طريقة: *PM3*

اقترحت من طرف *Stewart* سنة 1989م، هي امتداد لطريقة *AMI* تختلف عنها في قيم الثوابت التجريبية، تستخدم من أجل المركبات العضوية وبعض المعادن الانتقالية.

**X**- الطرق التجريبية *methode Empirique*

طريقة هيوكلم المبسطة والموسعة:

طريقة هيوكل البسيطة هي في الأساس طريقة طوبولوجية في المعنى الذي تسمح فيه بالتعبير بسرعة عن شكل المدارات الجزيئية لنظام ما. تستخدم لحساب المدارات الجزيئية للأنظمة المترافقة. وهي مبنية على تقريب هيكل، الذي ينص على أن المدارات الجزيئية هي تراكيب خطية للمدارات الذرية على الرغم من أنها تحتوي على تقريبات تقريبية للغاية، إلا أنها تسمح بالحصول عن طريق حسابات بسيطة على معلومات مهمة حول تفاعلية الجزيئات المترافقة التي تتكون منها وكذلك على طاقاتها ، هذه الطريقة مهما كانت بدائية تسمح بتبرير عدد كبير من التفاعلات والملاحظات الطيفية بالتفكير حصريا في شكل المدارات الجزيئية وعلى الأوزان النسبية للمدارات الذرية التي تتكون منها وكذلك على طاقتها المقابلة للمدارات الجزيئية الموضحة هي عبارة عن اندماج خطي للمدارات الذرية عن النوع لذرات الجزيء وان اكتشاف هذه المقاربة لهيكل قد شكل حقا ثورة صغيرة في عالم الكيمياء وقد خدم حقا كدافع لتطوير الكيمياء الكمومية[28].

ندخل العديد من التقريبات في النظام المحدد:

1- يتم إهمال جميع تكاملات التداخل  $S_{rs}$  :

$$(90-1)S_{rs} = \sigma_{rs}$$

2- نفرض ان التكامل الكولومي  $h_{rr}$  الذي يمثل طاقة الالكترونات في الجزيء يعتمد فقط على طبيعة الذرة

في حالة هيدروكربون نضع  $h_{rr} = \alpha$

حيث  $\alpha < 0$  وهو قيمة تجريبية

3- يتم إهمال  $h_{rs}$  إلا في حالة الذرات التي تحوي المدارات  $X_r$  و  $X_s$  المترابطة كيميائيا

وفي حالة هيدروكربون نكتب  $h_{rs} = \beta$

حيث  $\beta < 0$  وهو قيمة تجريبية خاص بالرابطة  $\pi(c_c)$

طريقة هيكل المبسطة هي طريقة بسيطة وسريعة الاستخدام، لكنها محدودة بالأنظمة المترافقة نسبياً. لا توفر نتائج دقيقة جداً للأنظمة المعقدة وبذلك ظهرت طريقة هيكل الموسعة التي تم تطويرها اعتباراً من عام 1962 بواسطة ر. هوفمان [29] تعتمد على عدد أقل من التقريبات وتسمح بمعالجة الحالات المعقدة إلى حد ما، حتى لو لم تعطي نتائج مرضية للغاية فيما يتعلق بطاقات المدارات الجزيئية. مقارنةً بالطرق *ab initio*، فهي مع ذلك كاملة للغاية وقد تم تهيئتها لمعظم العناصر الموجودة. طريقة هيكل الموسعة هي امتداد لطريقة هيكل البسيطة. فهي تأخذ في الاعتبار شكل الجزيء باستخدام معادلات شرودنغر غير متجانسة. تسمح طريقة هيكل الموسعة بتناول أنماط المدارات الجزيئية، حتى الأكثر تعقيداً، بسرعة بمفهوم بسيط. وقد وجدت العديد من التطبيقات في الكيمياء العضوية وكذلك في الكيمياء الصلبة، كما تم تكيفها لدراسة الأطياف الضوئية الإلكترونية للمركبات المحتوية على المعادن الانتقالية. وهي لا تزال تستخدم على نطاق واسع في الكيمياء العضوية المعدنية [30]. حل معادلة شرودنغر للنظام يرجع إلى حل  $n$  معادلة أحادية الإلكترون:

$$(91-1)h_{eff}\Phi_k = \Phi_k e_K$$

$\Phi_k$ : دالة الموجة أحادية الإلكترون.

$e_K$ : طاقة النظام

يكتب المدار الجزيئي  $\Phi_k$  على شكل اندماج خطي لمدارات التكافؤ الذرية في الجزيء.

وبتطبيق مبدأ التباين (التباين) نصل إلى النظام المحدد التالي  $r$ :

$$\sum_{S=1.2\dots n} r(h_{sr} - e_k s_{sr}) C_{rk} = 0 \quad (92-1)$$

في طريقة هيكل الموسعة عناصر المصفوفة القطرية والغير قطرية تقدر تجريبياً. ونأخذ  $r = -I_r$

حيث  $I_r$  هي طاقة التآين لمدار التكافؤ  $X_r$ .

مقارنة بين طريقة هيوكل البسيطة وطريقة هيوكل الموسعة.

طريقة هيوكل البسيطة وطريقة هيوكل الموسعة هما طريقتان شبه تجريبتان تستخدمان لحساب

المدارات الجزيئية للأنظمة المترافقة [30]. هما متشابهتان في النقاط التالية:

- هما مبنيتان على تقريب هيكل، الذي ينص على أن المدارات الجزيئية هي تراكيب خطية للمدارات الذرية.
  - هما تستخدمان معادلات شرودنغر لوصف سلوك الإلكترونات في الجزيء. ومع ذلك، فإنهما يختلفان أيضًا في النقاط التالية:
  - تستخدم طريقة هيوكل البسيطة مصفوفة هاملتوني متجانسة، بينما تستخدم طريقة هيوكل الموسعة مصفوفة هاملتوني غير متجانسة.
  - طريقة هيوكل البسيطة أسهل وأسرع في الاستخدام من طريقة هيوكل الموسعة.
  - توفر طريقة هيوكل الموسعة نتائج أكثر دقة من طريقة هيوكل البسيطة للأنظمة المعقدة.
- بشكل عام، تستخدم طريقة هيوكل البسيطة للأنظمة المترافقة البسيطة نسبيًا، بينما تستخدم طريقة هيوكل الموسعة للأنظمة المعقدة.

الفصل الثاني:

الخصائص المغناطيسية

للمركبات ثلاثية النواة من نوع

$3d-5f-3d$

## I- مقدمة:

عام 1985 تم اكتشاف التفاعلات الفيرومغناطيسية في مركبات  $Gd Cu_2$  الثلاثية النواة وفتح ذلك المجال أمام إمكانيات هائلة لتطبيقات جديدة في مجالات متعددة نذكر منها: التحفيز الكيميائي، والتبريد المغناطيسي، وتوليد الضوء، وذلك بفضل خصائصها الفريدة. وبرزت مركبات معدنية نادرة ذات التوزيع 3d-4f ثلاثية النواة كأحد أهم البارزين في هذا المجال، و من خلالها تمكن العلماء من تصميم جزيئات ذات سبين عالٍ تُعرف باسم مغناطيسات جزيئية فردية (SMM) تتميز بخصائص استثنائية مثيرة للاهتمام . لعبت عملية دمج عناصر 4f و3d لتكوين معقدات عنقودية كبيرة دوراً رئيسياً في إنتاج العديد من مغناطيسات أحادية الجزيئات الجديدة (SMMs) ذات درجات حجب عالية (يعني أنها تحتفظ بمغناطيسيتها لفترة زمنية طويلة نسبياً). ويعود ذلك إلى وجود حواجز طاقة عالية تمنع جزيئات المادة من تغيير اتجاهاتها المغناطيسية بسهولة، مما يؤدي إلى استرخاء بطيء للمغناطيسية.

من الناحية النظرية، تم دراسة التفاعل المغناطيسي (تزاوج التبادلي) بين أيون 4f و حامل السبين (وهو أيون 3d أو جذر عضوي) بهدف فهم آلية عمل هذه المغناطيسات. يسعى الباحثون إلى وضع وصف نظري دقيق لتفاعل التبادل كشكل من أشكال التفاعل المغناطيسي الفعال.

ومع ذلك، تبقى صعوبة في تصور تكوين معقدات اللانثانيدات والأكتينيدات التي تتمتع بسلوك سبين متجانس يرجع ذلك إلى ضعف التداخل بين مدارات 4f المنخفضة الطاقة للانثانيد مع مدارات الليجانندات الجسرية، مما يؤدي إلى تزاوج سبين-سبين ضعيف وتُعدّ هذه مشكلة رئيسية في تصميم معقدات اللانثانيدات ذات خصائص مغناطيسية معززة.

يواصل العلماء البحث عن حلول لهذا التحدي من خلال تطوير تقنيات جديدة لتصميم مركبات 3d-4f مع خصائص محسّنة. وتُعدّ هذه الجهود البحثية ضرورية لتحقيق إمكانيات هذه المركبات الهائلة وإحداث ثورة في مجالات متعددة. على النقيض من ذلك، فإن الانتشار المكاني الأكبر لمدارات الأكتينيد 5f، مقارنةً بالإلكترونات 4f، يمكن أن يعزز التوصيلات القوية المتبادلة مع المعادن الانتقالية 3d، مما يؤدي إلى تزاوج فيرومغناطيسي معاكس (AF) أو فيرومغناطيسي (F) أقوى. ومع ذلك، فإن المركبات الجزيئية التي تحتوي على أيونات المعادن الانتقالية  $3d^n$  والأكتينيدات  $5f^n$  نادرة.

حتى الآن، لا تزال هناك حالات قليلة فقط من الجزيئات المختلطة  $3d-5f$  التي تم قياس ثابت تزاوجها المغناطيسي. وتم استعراض أدلة التزاوج المغناطيسية لمثل هذه التبادلات بشكل جيد في عام 2009 من قبل رينهارت وآخرين لنظام المعادن الانتقالية الأورانية ثلاثية النواة.

في الواقع، كما ذكر كوزيمور وآخرون، تم تقييم الخصائص المغناطيسية لتجمعات  $MU_2$  المتصلة بجسور بيرازولات ثلاثية النواة بصيغة  $M[[(\mu - Cl)U^{IV}(Me_2Pz)_4]_2]$  حيث  $(M^{II} = Co, Zn, Cu, Ni \text{ cyclam})$  و  $Me_2Pz^- = 3,5\text{-dimethylpyrazolate}$  و  $1,4,8,11\text{-tetrazcyclotetradecan}$  حيث يُلاحظ التزاوج فيرومغناطيسي قوي في بعض المركبات بقيم تتراوح بين  $15 \text{ cm}^{-1}$  و  $48 \text{ cm}^{-1}$  لأنواع خاصة التي تحتوي على الكوبالت  $Co^{II}$ .

بالإضافة إلى الاكتشاف السابق أفادت دراسة أجراها مونريال وزملاءه في عام 2007 عن مركب خطي ثلاثي النواة ذو قيم تكافؤ مختلطة، صيغته  $[Fe_2U\{C_5H_4NSi-(tBu)Me_2\}_4]^{0/+}$  والذي يظهر مسافات بين  $U---Fe$  تبلغ  $2.9556 \text{ \AA}$  و  $2.968 \text{ \AA}$ ، مما يوحي بإمكانية حدوث تزاوج مغناطيسي من خلال تداخل مباشر للمدارات المعدنية  $Fe---U---Fe$ ، ومن الملفت للانتباه أن قيمة ثابت التبادل بين المعدن واليورانيوم التي تم رصدها والتي تزيد عن  $15 \text{ cm}^{-1}$  تُشير أن التفاعل التبادلي بين اليورانيوم وأيون المعدن الانتقالي قد يكون أقوى من التفاعلات المتماثلة بين اللانثانيد وبين المعادن الانتقالية (عادة ما تكون  $J < 4 \text{ cm}^{-1}$ ). يمكن أن تكون هذه الخصائص ناتجة بسبب الانتشار الكبير للمدارات التكافئية  $5f$  للاكتينيدات مقارنة بتلك الشبيهة باللانثانيدات الخاصة بها، مما يوفر تداخلاً أكبر مع مدارات الربط المركزية، وبالتالي تقوية التفاعل التبادلي الفائق بين مراكز المعادن المرتبطة داخل النواة الواحدة.

وفي بداية الألفية الجديدة تم تصنيع مركبات ثلاثية النواة ذات قاعدة شيف  $L^i$  من قبل ميشال افريتيكين وزملاءه حيث تطرق إلى جميع العائلات من  $(L=1---9)$  وللتعرف على خصائصها المغناطيسية تم وضعها في جهاز قياس التمغنط وتم إعطائنا الحقل المغناطيسي الكلي هذه النتائج لم تفيدنا كثيرا لذلك استخدمنا برنامج AMS لنتمكن من فهم السلوك المغناطيسي لمثل هذا النوع من المركبات وهذا هو موضوع بحثنا.

## II-1- المركبات العضو معدنية (compose organométallique):

الكيمياء العضوية المعدنية فرع من فروع الكيمياء الحديثة والقديمة في أن واحد، ازداد الاهتمام بها في السنوات الأخيرة بشكل كبير وصار لمركباتها أهمية تطبيقية في مجالات متعددة واعتبرت فرعاً مستقلاً من أفرع الكيمياء المختلفة، تختص في دراسة المركبات العضوية المعدنية التي تحتوي على روابط كيميائية (رابطة واحدة على الأقل) بين العناصر العضوية (مثل الكربون والهيدروجين والأكسجين والنيتروجين) والعناصر المعدنية أي تنشأ رابطة بين الفلز الأقل كهروسلبية وذرة الكربون الأعلى كهروسلبية [31] هذه

|    |                             |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|-----------------------------|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 1  | روابط تساهمية متعددة المركز |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 18 |
| H  | 2                           |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | He |
| Li | Be                          |                 |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |
| Na | Mg                          | 3               | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| K  | Ca                          | Sc              | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr                          | Y               | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |
| Cs | Ba                          | La <sup>m</sup> | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra                          | Ac              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

↑ رابطة أيونية

↑ رابطة تساهمية بقدر متساوٍ من النوعين ( $\pi, \sigma$ )

↑ رابطة تساهمية غالباً ما تكون من النوع  $\sigma$  ونادراً من النوع  $\pi$

رسم توضيحي 1: يمثل أنواع الروابط التي تكونها ذرة الكربون مع عناصر الجدول الدوري

أيونية وتساهمية أما المركبات الأخرى تختلف موضحة في الجدول 1. والصيغة العامة لهذه المركبات هي

حيث:  $M R_m$

R : مجموعة عضوية

M : عنصر فلزي من المجموعات الرئيسية أو الانتقالية.

m : عدد الأكسدة للعنصر الفلزي.

وتتعدد طرق تكوين هذه المركبات، وهناك أكثر من رأي لتصنيف هذه الطرق منها على أساس نوع الرابطة بين ذرة الكربون وذرة الفلز، وأنواع الروابط التي يمكن أن ترتبط بها باختلاف موقعها في الجدول الدوري ولذلك يمكن تصنيفها إلى:

## 1- مركبات فلزات العناصر الرئيسية:

والتي تتضمن تكوين روابط بمشاركة المدارات الالكترونية (p or s) في الروابط مع الكربون في المركبات العضوية الفلزية.

بصورة عامة فان هذه المجموعة تكون روابط تساهمية من نوع سيقما بين الفلز والكربون ويستثنى منها الفلزات القلوية والفلزات القلوية الترابية والتي تكون بشكل عام مركبات ايونية.

## 2- مركبات فلزات العناصر الانتقالية:

والتي تتضمن تكوين روابط بمشاركة المدارات الالكترونية نوع (f or d) في الربط مع الكربون في المركبات العضوية الفلزية [31].

تمتاز هذه المركبات بخصائص فريدة (الاستقرار الكيميائي، تنوع الهياكل، تفاعلية متنوعة، تنوع الخصائص المغناطيسية ...) تجعلها مهمة في العديد من التطبيقات الصناعية والبحثية والطبية.

## II-2- المعادن الانتقالية:

تحتل العناصر الانتقالية جزء كبير من الجدول الدوري (58 عنصر) تمتلك معادنها وسبائكها خصائص ميكانيكية وكهربائية ومغناطيسية مميزة كما تتمتع بكيمياء غنية للغاية (من درجات أكسدة متنوعة وأنواع متعددة من الروابط ومعقدات جزئية ذات هياكل متنوعة)، تستخدم بكثرة لتفاعلها في عمليات التحفيز وكمراكز نشطة في الكيمياء الحيوية.

وهي عناصر تحتوي على المدار (d) و(f) ممتلئ جزئياً بالإلكترونات سواء في الحالة الأساسية الذرية او في حالات الاكسدة، وتصنف العناصر الانتقالية إلى صنفين:

عناصر انتقالية أساسية تمتاز بوجود عدد إلكترونات لا يصل إلى التشبع في مستوى الطاقة الداخلي (d) وتنتهي بالتركيب الإلكتروني  $(n-1)d^{1-9}ns^2$  [32] وعناصر انتقالية داخلية سميت بهذا الاسم لأنها تقع ضمن متسلسلات العناصر الأساسية الاساسية ويطلق عليها أيضا اسم العناصر الأرضية النادرة، تتميز بان الغلاف (f) غير مشبع بالإضافة إلى الغلاف (d) أيضا غير مشبع وتنقسم هذه الأخيرة إلى مجموعتين:

أ-مجموعة الانثانيدات (Ln) وتحتوي على المدار (4f) ممتلئ جزئيا او كليا تتشكل من (15) عنصرا تضاف اليها السكانديوم والاتريوم. لأنها تظهر خصائص كيميائية مشابهة، تم اكتشافها في القرن التاسع عشر، وتعرف أيضا باسم "التربية النادرة" [32]

ب-مجموعة الاكتينيدات (An) وتحتوي على مدار (5f) ممتلئ جزئيا او كليا، وهي عناصر المشعة بشكل متفاوتة تأتي بعد الاكتينيوم (Ac) في الجدول الدوري حيث تقع في الصف السفلي (السابع) من الجدول الدوري من الثوريوم (Th) وتنتهي بالاورنسيوم (Lr)، تحتوي على مدارات تكافؤ الأربعة والخمسة والسته وتظهر درجات أكسدة عديدة (من 3 إلى 6) مما يجعل لها كيمياء غنية ومعقدة على حد سواء في الطور السائل والطور الصلب [32].

حيث ان العناصر التي تقع في بداية سلسلة الاكتينيدات تكون الالكترونات في المدارات (6d) اقل طاقة من المدارات (5f) وهذا واضح من التكوينات الالكترونية للحالة الأساسية لذرات الاكتينيدات حيث تظهر ان المدارات (6d) تمتلئ قبل مدارات (5f) لان المدارات (5f) ليست محمية من قبل الطبقات الفرعية الممتلئة (6s) و(6p) مثل المدارات (4f) اللانثانيدات التي تكون محمية (من قبل الطبقات الفرعية 5s و5p المقابلة).

إن الفجوة الطاقوية بين التكوينات (5f) و(4f) أقل من تلك في اللانثانيدات. ومع ذلك، تتناقص طاقات المدارات (5f) بسرعة مع زيادة العدد الذري. بحيث تصبح الهياكل الالكترونية للاكتينيدات اللاحقة وايوناتها أكثر تشابها بشكل متزايد مع تلك الخاصة بالانثانيدات أي المدارات (5f) تمتد أكثر نحو المدارات (6s) و(6p) من المدارات (4f) نحو المدارات (5s) و(5p) وهذا هو سبب إختلاف الخصائص المغناطيسية، كما ان نصف القطر الايوني للاكتينيدات أكبر من نصف قطر الانثانيدات وعادة تكون لديهم تكافؤات أعلى، اما النصف الثاني من سلسلة الاكتينيدات يشبه الى حد كبير اللانثانيدات [33].

### III- مفاهيم حول المغناطيسية:

تمتلك الذرات وفق ميكانيكا الكم في الحالة العامة اندفاعا زويا مداريا يقابله عزم مغناطيسي ناتج عن حرك الالكترونيات في مداراتها يحدد بالعدد الكمي L ؛ وعند تطبيق الحقل المغناطيسية يمكن أن يظهر تأثير مركباته الممثلة بالعدد الكمي المغناطيسية ؛ كما تمتلك كل المقرونة اندفاعا زويا ذاتيا ممثلا بالسبين ونجمع جميعا جمعا متجها لكل الالكترونيات الموجودة في الذرة ويجب أن يضاف إليها الاندفاع الزاوية الكلي للنواة

(مجموعة المتجه لسبينات البروتونات والنيوترونات المكونة للنواة وتختلف مساهمة كل منها في المحصلة المادية للتفاعل مع الحقل المغناطيسية).

III-1- المغنطة M:

إن المادة في حالتها الطبيعية يكون لها عزوم مغناطيسية  $m$  (هو العزم الناتج عن دوران الالكترون حول نفسه ودورانه في مدار حول للنواة) في اتجاهات عشوائية لآكن إن وضعت في حقل مغناطيسي خارجي B فإن هذه العزوم تترتب في اتجاه واحد وهذا ما نسميه بالمغنطة M أي استقطاب العزوم المغناطيسية الداخلية تحت تأثير حقل مغناطيسي خارجي، والعلاقة التي تربط بين الحقل الخارجي والتمغنت هي:

$$M = \chi_m H$$

حيث :

M: كمية مغنطة المادة

H : هو التحريض المغناطيسي

$\chi_m$ : هي قابلية التمغنت وهي خاصية تعبر عن مدى تمغنت المادة في حال طبق عليها مجال مغناطيسي خارجي وهي كمية ليست لها وحدة قياس وتمثل رياضيات نسبة التمغنت الى المجال المغناطيسي حيث يزداد مقدار المغنطة كلما زادت درجة قابليتها المغناطيسية وتعتمد على عدد العزوم المغناطيسية التي تتخذ نفس اتجاه المجال المغناطيسي الخارجي وعدد العزوم التي تتخذ الاتجاه المعاكس. والحساب القابلية المغناطيسية فلا بد من أخذ شدة المجال المغناطيسي الخارجي وكذلك التأثيرات الحراري المعاكس في الحساب.

III-2- الخصائص المغناطيسية:

III-2-1- الخاصية الدايمغناطيسية:

تكون هذه الخاصية في المواد التي تميل الى الابتعاد عن الحقل المغناطيسي مهما كان اتجاهه. وان اصل هذه الخاصية هو الحركة المدارية لإلكترونات التي يمكن تشبيه حركتها بدارة يمر فيها تيار لنجد ان الاثر سيعاكس الفعل الذي ادى اليه وفق قانون لينز وبالتالي نتوقع ان تكون مساهمته معاكسة للحقل المطبق واذا ما جمع هذا التأثير ولم يكن معه اي مساهمات اخرى فانه سيؤدي الى مواد عكسية

المغنطة اي مواد ذات قابلية سالبة اذ ان القيمة المتوسطة لمركبات العزم المغناطيسي الكلي سوف يكون لاتجاه معاكس للحقل .اذ ان الحقل المغناطيسي الخارجي يحدث تغيرا في حركة الالكترونات وبالتالي احداث تغير في العزوم المغناطيسية لتلك الالكترونات وهذا يدل على ان هذه الالكترونات لا تمتلك عزوم مغناطيسية قوية ودائمة بل عزوم مغناطيسية ضعيفة تزول بزوال المجال المغناطيسي المؤثر ويلاحظ في حالة المواد الدايمغناطيسية وتتميز بأن لها:

- معامل نفاذية اقل من الواحد.
- القابلية المغناطيسية لها سالبة  $m < 0$  .
- ذراتها لا تمتلك عزوم مغناطيسية دائمة.
- لا تتمغنط حيث ان عزوم المغناطيسية لها تأخذ اتجاه معاكس للمجال المغناطيسي المؤثر عليها [34].

### III-2-2- الخصية البارامغناطيسية :

تكون هذه الخصية في المواد التي تتجذب نحو المغناطيس ويختفي أثر هذه المواد عند ازالة المجال المؤثر. وتتولد هذه الظاهرة نتيجة لاصطفاف عزوم الاقطاب المغناطيسية المفردة للذرات أو الجزيئات في المجال المغناطيسي المؤثر حيث ان الالكترونات تمتلك سبينا يقابله عزم مغناطيسي ويؤدي تفاعله مع الحقل المغناطيسي الى مساهمة أخرى في طاقة النظام وهي في هذه الحالة مسايرة وأكبر من مساهمة تفاعل العزم المداري مع الحقل الخارجي ومن المواد التي تتصف بهذه الخصية بعض المعادن منها الالمنيوم وتوريوم والزنك والمنغنيز... وتتسم ايضا المواد التي تحمل هذه الخواص بأنها إذا وقعت في مجال مغناطيسي خارجي فإنها تقوي المجال المغناطيسي بداخلها وتتميز هذه المواد بان لها -معامل نفاذية أكبر من الواحد .

- القابلية المغناطيسية لها موجبة  $\chi_m > 0$  .
- تمتلك عزوم مغناطيسية دائمة تأخذ اتجاه موازي للمجال المغناطيسي.
- يمكن مغنطتها حيث ان استجابتها للمغنطة متوسطة. [34]

### III-2-3- الخاصية الفيرومغناطيسية:

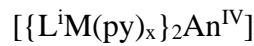
تظهر هذه الخاصية في المواد التي تحتوي على العديد من الالكترونات المفردة وتحديدا الحديد والنيكل والكوبالت وهي تشبه المواد البارامغناطيسية في انجذاب نحو المجال المغناطيسي ولكن قوة انجذاب هذه المواد اكبر من قوة انجذاب المواد البارامغناطيسية بحوالي مليون مرة وهي اكثر المواد القابلة للتمغنط وتمتاز بأن قابليتها للمغنطة عالية جدا  $\chi_m \gg 0$  اذا وضعت في مجال مغناطيسي وانها تحتفظ بمغنطتها حتى بعد زوال المجال المغناطيسي الخارجي ويعتقد ان المواد التي لها خواص فيرومغناطيسية بها مناطق مغناطيسية منفصلة يحتوي كل منها عددا كبيرا جدا من الذرات البارامغناطيسية التي تحوي الكترونات مفردة تأخذ الترتيب نفسه في اتجاه الحركة. [35]

### III-2-4- الخاصية ضد الفيرومغناطيسية :

وهي رجوع العزم المغناطيسي للذرات أو الجزيئات الى عزم الالكترونات المغزلي فيها وتكون العزوم المغناطيسية متساوية ومتعاكسة في البناء البلوري للمادة عند وجود هذه المواد في مجال مغناطيسي فان ذرات ثنائي القطب فيها تصف نفسها وتوحد اتجاهها في الاتجاه المضاد للمغناطيسية حيث تلغي المغناطيسية الناتجة عن المجال الخارجي المؤثر وحاليا يعمل الباحثون في امكانية استخدام المواد الفيرومغناطيسية المضادة كوسط تخزين مغناطيسي [34] بما ان المواد الفيرومغناطيسية المضادة تمتلك ترتيب معاكس لسبين في ذراتها واللف الذاتي هو خاصية تمتلكها كل ذرة يمكن تمثيله بمغناطيس مجهري يملك قطبين شمالي وجنوبي.

### IV- المركب تجريبيا:

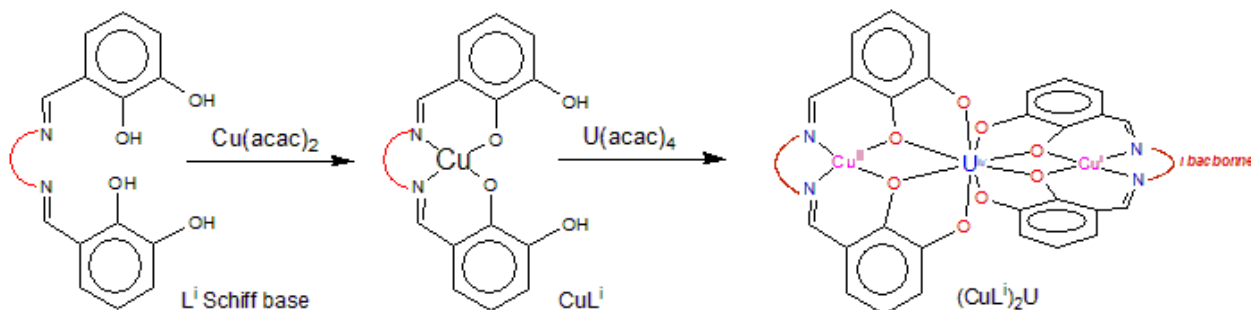
حتى الآن، تُعتبر أكثر فئات المعقدات الثلاثية بين اليورانيوم والمعادن الانتقالية 3d-5f والتي تظهر تفاعلات تبادل مغناطيسي والمدروسة بشكل واسع هي السلسلة الملاحظة من المركبات ثلاثية النواة ذات الصيغة العامة:



حيث:  $(An^{II} = Th, U; M^{II} = Co, Ni, Cu, Zn; L^i i = 1-9$  Schiff base;  $x = 0-2)$

تم تصنيعها من قبل إفريتيكين وزملاؤه في بداية الألفية الجديدة. في هذه السلسلة، تكون الرابطة الجسرية Li عبارة عن قاعدة شيف. حيث يقدم كلٌّ منها نواة هيدروكربونية ثنائية الأمين معدلة. تتكون كل منها من

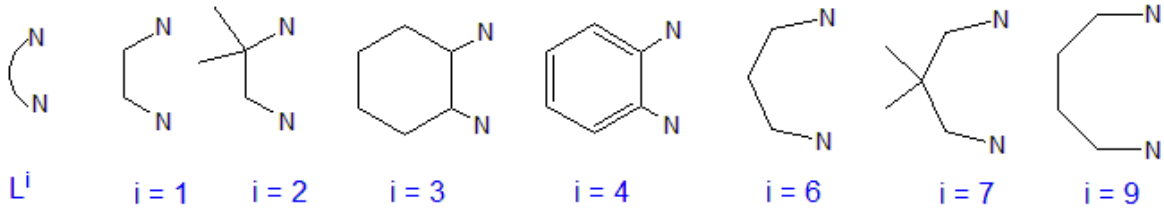
وحدتي L-M مرتبطة بأيون الأكتينيد المركزي بواسطة زوجين من ذرات الأكسجين، مما يؤدي إلى أنوية  $[M(\mu-O_6)_2]_2An$ ، كما هو مبين في الشكل 2. يُلاحظ أن زوايا الرابطة المرافقة O-U-O تكاد تكون  $90^\circ$  تقريباً (رابطات U-O متعامدة) أو  $180^\circ$  (رابطات U-O مستقيمة).



رسم توضيحي 2 : يمثل طريقة الوصول لمركب  $[L^i \{Cu_2 U^{IV}\}]$

تم إصدار أول أنظمة ثلاثية النواة في عام 2000 بالصيغة  $[L^7M(py)]_2An^{IV}$ ، بروابط قاعدة شيف السادسة  $L^7 = N,N'$ -bis(3-hydroxysalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediamine، تظهر هياكل الأشعة السينية لهذه الأنظمة أن المعادن الثلاثة M---U---M مرتبة بشكل خطي. كما أن جميع الأنواع المدروسة، أي أنواع  $Co_2U$ ،  $Ni_2U$ ،  $Zn_2U$ ،  $Cu_2U$ ، وأنواع  $Cu_2Th$ ، متجانسة هيكلًا مع تناظر غير حقيقي ف ( $D_{2d}$ ) يتم كسره بواسطة الترتيب بالبيريدين مع المعدن الانتقالي. بالإضافة ذلك فإن بيئة ترتيب أيون اليورانيوم تكاد تكون متطابقة في جميع المركبات. بعد تحضير مركبات  $L^7$ ، تم تحضير هياكل الأشعة السينية لروابط قاعدة لشيف سداسية جديدة  $L^i = N,N'$  bis(3-hydroxysalicylidene)-R حيث ( $R$  سلسلة رئيسية؛ 9 و 8 و 1-  $i$ )، يتم تسمية السلسلة الرئيسية المختلفة على النحو التالي:

- (L<sup>1</sup>) ← 2,1-إيثان ديا أمين
- (L<sup>2</sup>) ← 2-ميثيل-2,1-بروبان ديا أمين
- (L<sup>3</sup>) ← 2,1-سيكلو هكسان ديا أمين
- (L<sup>4</sup>) ← 2,1-فينيل ديا أمين
- (L<sup>6</sup>) ← 3,1-بروبان ديا أمين
- (L<sup>7</sup>) ← 2-ثنائي ميثيل -3,1-بروبان ديا أمين



رسم توضيحي 3 : يمثل تخطيط للأساس الكربوني لـ ديا أمين.

من أجل المقارنات البسيطة، نحتفظ بالمؤشرات  $i$  المستخدمة سابقًا (للاختصار والتسهيل).

#### IV-1- تحليل الخصائص المغناطيسية لمركبات ثلاثية النواة تجريبيا:

تحليل الخصائص المغناطيسية لهذه المركبات الثلاثية النواة  $[L^iCu(py)_x]_2U$  أظهر أن التفاعلات بين  $Cu^{II} \cdots U^{IV}$  ضمن قواعد  $L^i$  ( $i = 1-5$ ) هي تبادلية مضادة، بينما هي تبادلية فيرومغناطيسية في حالات  $L^i$  ( $i = 6-9$ ) مع وجود حالات  $Cu^I \cdots Cu^I$  يكون تفاعلها ضعيفًا أو غير متفاعلة بشكل كامل. [36 – 37] في هذه السلسلة من المركبات، فإن التحول من الطابع المتبادل المضاد إلى الطابع المتبادل الفيرومغناطيسي مرتبط بزيادة في المسافة بين  $Cu \cdots U$  المرتبطة بتطويل سلسلة قاعدة شيف. تم ملاحظة هذا الزيادة في الفصل بين  $Cu \cdots U$  على أساس أربعة هياكل من أشعة السينية المتاحة  $UL_2Cu_2(py)$  لمركبات ( $i = 2,6,7,9$ )، حيث تبلغ متوسط المسافات بين  $Cu \cdots U$  على التوالي 3.661، 3.538، 3.641 و 3.647 Å [37]. على الرغم من أن بيانات التغير في التحليل المغناطيسي عند درجات الحرارة لم يؤدي تحليل بيانات التغير في التحليل المغناطيسي إلى تحديد كمي لقيمة الثابت التبادلي (حيث أن توصيل ال Ferro يتوقع أن يكون  $J > 0$  وتوصيل AF يتوقع أن يكون  $J < 0$ ). ومع ذلك، في الآونة الأخيرة [37 – 38]، تم تطبيق طريقة الطرح، بهدف إزالة مساهمة الزخم الزاوي لمركز اليورانيوم، على هذه الأنظمة ثلاثية النواة  $UL_2Cu_2(py)$  من قبل راينهارت وآخرين [39].

أظهرت المنحنيات البيانية  $\Delta\chi_M T = f(T)$  تأكيدًا على تحول التوصيل من توصيل AF إلى Ferro بين أيون اليورانيوم المركزي وأيونات الكبريت البارامغناطيسية  $Cu^{II}$  وفقًا لطبيعة الليجاند. تمكن دراسة البيانات المغناطيسية من تقدير القيم الصغرى  $J_{min}$  لقوة التوصيل بين  $Cu^{II} \cdots U^{IV}$ ، مع تحديد لإشارة  $J$  في

العملية. في الواقع، توفرت النتائج بحدين للثوابت التبادلية  $J_{min} = 2,6 \text{ cm}^{-1}$  و  $-1.8 \text{ cm}^{-1}$  التوالي لأنواع  $L^6$  و  $L^3$ ، ويؤكد التحول من السلوك AF إلى F [39].

فهم التفاعلات التبادلية في المركبات ثلاثية النواة من الفئة 3d-5f ليس فقط أمراً أساسياً لتطوير نماذج جديدة تبرر الهيكل الإلكتروني والخصائص المغناطيسية لمثل هذه الأنواع ولكنه قد يفتح الباب أيضاً أمام تصميم الجزيئات المغناطيسية الفردية القائمة على الأكتينيدات. في هذا العمل، نهدف إلى دراسة الهيكل الإلكتروني وطبيعة التفاعلات المغناطيسية للمركبات ثلاثية النواة  $[L^I M^{II}(\text{py})_x]_2 \text{An}^{IV}$  التي تظهر أنوية وسطية  $[\text{Cu}(\mu\text{-O}_b)_2]_2 \text{An}$  متناظرة، بتكوينات  $3-5f^2-3d^1 d^1$  الهياكل المستهدفة المعتبرة في هذا العمل [37] موضحة في المخطط 2-3

سيتم التحقق في تأثير ارتباط التبادل على المعلمات الهيكلية، وهي هندسة نواة  $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{U}$  أي مسافات  $\text{Cu}^{II}\text{---U}^{IV}$  وزوايا  $\text{Cu-O-U}$  أو  $\text{O}_b\text{-Cu-O}_b$  مما كشف عن تأثيرات مدمرة للتغيرات الصغيرة في زاوية  $\text{Cu-O-U}$  على قوة وطبيعة ارتباط  $\text{Cu}^{II}\text{---U}^{IV}$  المغناطيسي [40 - 41]. وبالإضافة إلى ذلك، فإنه سيتم استكشاف بيئة التنسيق للمعادن على الخصائص المغناطيسية من خلال النظر في أنظمة النموذج المختلطة  $\text{ZnCuUL}^I$  و  $\text{Cu}_2\text{ThL}^I$  حيث يتم استبدال مركز البارامغناطيسية  $\text{Cu}^{II}(3d^1)$  و  $\text{U}^{IV}(5f^2)$  بمراكز ديا مغناطيسية  $\text{Zn}^{II}(3d^{10})$  و  $\text{Th}^{IV}(f^0)$  على التوالي.

#### V-1- برنامج الحساب ADF :

برنامج ADF هو برنامج حوسبة كيميائية يستخدم لميكانيكا الكم الحوسبية، ويختص بشكل أساسي في تطبيقات نظرية دالية الكثافة (DFT) تم تطويره من قبل شركة (SCM) التي يقع مقرها في أمستردام في أوائل السبعينات وكان يسمى في ذلك الوقت HFS مصمم لإجراء حسابات بنية الإلكترونات الأولية ويعد جزء من حزمة المحاكاة الجزيئية (AMS) وهو برنامج شامل لمحاكات الكيمياء والحسابات النظرية أخر الإصدارات المحسنة له هو (AMS.2021.107) من حزمة AMS يشمل العديد من التحسينات و الميزات الجديدة. بهدف استغلال مزايا الحسابات لدالة الكثافة. يدعم برنامج ADF مجموعة واسعة من الدوال التبادلية والترابطية (XC) (ولكن لا يدعم أصناف التبادل الدقيق التي تتطلب تقييم تكاملات متعددة المراكز، ويشمل التأثيرات النسبية باستخدام الصيغة ZORA، إما بالنهج السلمي أو مع تضمين مصطلحات السبين المغزلي.

حيث تُبنى مجموعات القواعد باستخدام دوال من نوع سلاتر المدارية. تتراوح المجموعات القياسية في قاعدة بيانات ADF من جودة الحد الأدنى إلى ثلاثي زيتا مع استقطاب مزدوج يتم توفير أداة سهلة الاستخدام لتوليد مجموعات قواعد ذات دقة أعلى حسب الحاجة. تسمح التدرجات الطاقية والمشتقات الثانية (المحسوبة تحليليًا) بحساب أدنى مستويات الطاقة، حالات الانتقال، مسارات التفاعل، والترددات التوافقية مع كثافات الأشعة تحت الحمراء. يمكن أخذ تأثيرات الإذابة وبيئة المجال الكهربائي في الاعتبار.

## V-2- التفاضيل الحسابية:

تم اجراء جميع الحسابات باستخدام برنامج (ADF) ، ويعد جزءا من حزمة المحاكاة الجزيئية AMS إصدار (AMS2021.107) ( [42 – 43] يتم إدخال التصحيحات النسبية عبر التقريب العادي من الدرجة صفر (ZORA) لتحسين الفعالية الجزيئية للتأثيرات النسبية. في جميع الحالات، تم استخدام الهياكل الجزيئية الأولية لتحسين الأشكال الهندسية المشتقة من هياكل مركبات  $Cu_2UL$  في بيانات الأشعة السينية المقررة [36 – 37] وذلك ب تطبيق طريقتين:

أولاً: عن طريق تحسين الهندسة الكاملة لمركبات  $Cu_2UL$  .

ثانياً: عن طريق تثبيت هندسة أنوية  $[Cu(\mu-O_b)_2]_2U$  .

تم تنفيذ تحسين هندسة للحالات عالية السبين (HS) ، التي تم إجراؤها باستخدام الدالية BP86 [44 – 45]، كذلك مجموعات قواعد التقريب الثلاثي مع الاستقطاب (TZP) لجميع المدارات الذرية لنوع سلاتر (STO). أظهرت عدة دراسات نظرية أن العمل بتقنية ZORA/BP86/TZP يعيد إنتاج الهياكل التجريبية لمركبات العناصر f بدقة مقبولة، تمت عملية حساب ثابت تبادل J باستخدام الدالة الهجينة القياسية B3LYP [46 – 47]، تم الحصول على طاقات HS B3LYP من خلال إجراء حساب نقطة واحدة باستخدام الهندسيات المحسنة بواسطة BP86 .

تم حساب حالات كسر التناظر (BS) من المدارات الجزيئية (MOs) للهياكل HS كمساعدة بداية باستخدام وصفة الانقلاب (slip flip) المتاحة في برنامج [42] ADF .

تبين أن الطريق DFT/BS القائم على الدالة الهجينة B3LYP يعتبر موثوقاً لتقدير مرضي لثوابت التبادل، ليس فقط لمركبات الانتقال ثنائية النواة، ولكن أيضاً للجزيئات التي تحتوي على الأكتينيدات، على الرغم

من أن استخدام الطريق الفردي للانتقال الكمي يثير جدلاً. يجب الانتباه إلى أنه بشكل بديل، تم استخدام الدالة PBE0 أيضاً لحساب التبادل بين أكتينيد ( $\text{Pu}^{\text{VI}}$ ) والجذر [45]. من المعروف أن الدوال الهجينة عادة ما تؤدي إلى قيم أفضل لثوابت التبادل.

تم أيضاً إجراء حسابات مقارنة باستخدام هندسيات الأشعة السينية للمركبات. كما هو الحال دائماً، تم تحسين إحداثيات ذرات الهيدروجين لأنها لم يتم تحديدها بدقة باستخدام قياسات الأشعة السينية المتاحة.

تم إنشاء رسوم هياكل الجزيئات، وكثافات السبين، ورسوم المدارات الجزيئية باستخدام برنامج المساعدة ADF-GUI [42] وأخيرًا تم ضبط دقة التكامل في حساب ADF (جودة الشبكة العددية على أن تكون عالية بقيمة  $10^{-6}$  إلكترون فولت).

ملاحظة : تمت المساعدة في إجراءات الحساب على البرنامج من طرف فريق الكيمياء النظرية غير العضوية (CTI) التابع للوحدة المختلطة للبحث CNRS-6226، جامعة رين (فرنسا). و فريق مخبر الفيزياء الرياضية دون الذرية (LPMS) جامعة الاخوة منتوري قسنطينة 1 -الجزائر.

## VI- تكميم تبادل التزاوج:

الطاقة المغناطيسية يمكن تعبير عنها كمجموع للعزم المغناطيسي S للسبين والمجال المغناطيسي المطبق B وتكتب:

$$E(\vec{B}, \vec{m}_S) = E_0 - \vec{m}_L \vec{B} - \frac{1}{2} \vec{B} \varepsilon \vec{B} - \vec{m}_S \vec{B} + \vec{m}_S \Delta_g \vec{B} + \frac{1}{2} m_S \cdot D \cdot \vec{m}_S$$

حيث  $E_0$  : تمثل الطاقة الأساسية

$$-\frac{1}{2} \vec{B} \varepsilon \vec{B} : \text{ مصفوفة المغنطة}$$

$\vec{m}_S \Delta_g \vec{B}$ : مصفوفة الغير مغناطيسية (تفاعل بين السبين للالكترون و الحقل المغناطيسي ) الذي سببه السبين

$$\frac{1}{2} m_S \cdot D \cdot \vec{m}_S : \text{ مصفوفة تزاوج سبين سبين}$$

نلاحظ ان جميع الحدود متعلقة بالحقل المغناطيسي الخارجي B ما عدا الحد الأخير ( الذي يهمننا في دراستنا تزاوج سبين سبين)، وذلك راجع الى ان دراستنا لا يوجد حقل مغناطيسي B لذلك اهملت باقي الحدود .

إن المركب في حالته الأساسية يمكن ان يوجد في حالتان ،أولا تكون جميع الالكترونات متزاوجة ( $m_S = 0$ ) او لاتكون جميع الالكترونات متزاوجة ( $m_S \neq 0$  و  $S_T \neq 0$ ) في هذه الحالة تكون الحالة الأكثر استقرار هي الحالة التي تملك أعلى مضروبية  $S^2 = 2S + 1$ .

التفاعل المغناطيسي بين دورتين ذريتين عادة ما يتم وصفه بواسطة المعادلة الهاملتوني لهايزنبرغ-ديراك- فان فيك (HDvV) ، وذلك وفقاً للمعادلة (حسب الاتفاقية -J) التالية:

$$\widehat{H} = -J_{AB}\hat{S}_A\hat{S}_B \quad (1-2)$$

حيث:

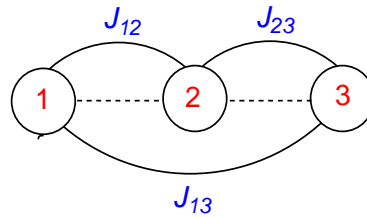
$J_{AB}$  : هو ثابت التزاوج بين مواقع A و B المغناطيسية.

$\hat{S}_A$  و  $\hat{S}_B$  : قيم السبين الكلي ل A و B.

حيث تشير العلامة الموجبة لثابت التبادل J إلى تفاعل F (توازن موازي للسبين)، بينما تشير العلامة السالبة إلى تفاعل AF (توازن عكسي للسبين).

يمكن توسيع معادلة هاملتوني لهايزنبرغ لحساب ثوابت التبادل معقدات الفلزات الانتقالية المتعددة النواة عن طريق تعبير الفارق في الطاقة بين التكوينات المغناطيسية المختلفة على شكل مجموع للتفاعلات زوجية [45].

بالنسبة لمعقدات Cu<sub>2</sub>UL المتعددة النوى التي ندرسها هنا، يتضمن نموذج التوصيل المغناطيسي تفاعلات التبادل بين مراكز الفلزات المجاورة ( $J_{12}$  و  $J_{23}$ ) والتوصيل بين مراكز الفلزات الانتقالية الطرفية ( $J_{13}$ ) كما هو موضح في الرسم التوضيحي 4.



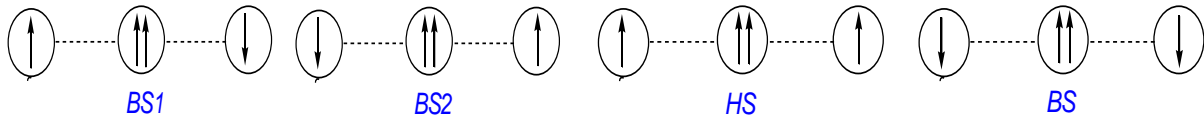
رسم توضيحي 4: تفاعلات التزاوج المتبادل المختلفة

يتم الحصول على الهاملتوني الكلي عن طريق جمع جميع المصطلحات ثنائية النواة المركزة، يتم تقديمه بالمعادلة رقم 2-2:

$$\widehat{H} = -J_{12}\hat{S}_1\hat{S}_2 - J_{23}\hat{S}_2\hat{S}_3 - J_{13}\hat{S}_1\hat{S}_3 \quad (2-2)$$

باعتبار  $S_1 = S_3 = 1/2$  لمراكز المعادن  $Cu^{II} (d^9)$  و  $S_2 = 1$  لمركز  $U^{IV} (5f^2)$ ، يتم الحصول على أربعة تكوينات دورانية غير متكافئة بواسطة توجيهات متوازية و/أو مضادة للسبينات المجاورة (انظر الرسم التوضيحي 2).

تحتوي الحالة العالية الدورانية على قيمة  $2M_s$ ، وتحتوي حالتا السبين المتوسطتين  $BS_1$  و  $BS_2$  على قيم  $M_s = 1$  وأخيراً تحتوي حالة السبين المنخفضة السبين على قيمة  $M_s = 0$ .



### رسم توضيحي 5: تكوينات حالة السبين

يمكن كتابة الطاقات النسبية لهذه التكوينات الأربع بشكل مباشر بالتعبير عن ثوابت الارتباط  $J_{12}, J_{23}$  و  $J_{13}$ ، باستخدام المعادلة 2 والمخطط 2 (نقوم بعمل تعيين للطاقات المحسوبة على العناصر القطرية لهاميلتونيان HDvV، أو بعبارة أخرى نستخرج ثوابت الارتباط إيزنغ).

نحدد صفر الطاقة على الطاقة المتوسطة للتكوينات الأربع المحسوبة نجد:

$$E_0 = \frac{E_{HS} + E_{BS} + E_{BS1} + E_{BS2}}{4} \quad (3-2)$$

طاقة التكوينات الأربعة (HS و BS, BS1, BS2) هي :

$$E_{HS} = E_0 - J_{12}/2 - J_{23}/2 - J_{13}/4 \quad (4-2)$$

$$E_{BS1} = E_0 - J_{12}/2 + J_{23}/2 + J_{13}/4 \quad (5-2)$$

$$E_{BS2} = E_0 + J_{12}/2 - J_{23}/2 + J_{13}/4 \quad (6-2)$$

$$E_{BS} = E_0 + J_{12}/2 + J_{23}/2 - J_{13}/4 \quad (7-2)$$

نجمع (4-2)+(5-2) نجد:

$$J_{12} = 2E_0 - (E_{HS} + E_{BS1}) \quad (8-2)$$

نجمع (4-2)+(6-2) نجد:

$$J_{23} = 2E_0 - (E_{HS} + E_{BS2}) \quad (9-2)$$

نجمع (4-2)+(7-2) نجد:

$$J_{13} = 4E_0 - 2(E_{HS} + E_{BS}) \quad (10-2)$$

$$E_{BS} - E_{HS} = J_{12} + J_{23} \quad \text{ومنه:}$$

بالنسبة لأنظمة  $Cu_2UL$  المدروسة هنا، تم حساب طاقات  $BS_1$  و  $BS_2$  و  $BS$  من خلال إجراء حساب نقطة واحدة باستخدام المدارات الجزيئية (MOs) لهيكل HS كمحاولة بداية، ثم تغيير السبين على المركز المعدني المقابل كما ذكر أعلاه، وأخيرًا الوصول إلى تقارب الحقل الذاتي التوافقي.

يجب الانتباه إلى أن تقييم ثابت الارتباط  $J$  يستمد من اختلافات الطاقة في كثير من الأحيان أقل من 0.5 كالوري/مول (أي حوالي 170 سم<sup>-1</sup>) [45]، بحيث يجب ضمان دقة جيدة للحسابات من أجل تجنب أخطاء التقريب العديدة.

أما بالنسبة لمعقدات نموذجية مختلطة من  $ZnUCuL$  التي تظهر فقط مركزين مغناطيسيين ---Cu(II) U(IV) بالتكوين الإلكتروني  $3d^9$ --- $5f^2$  ومركز Zn(II) يكون غير مغناطيسي ( $d^{10}$ )، يمكن استخدام صيغة ياماغوشي وآخرين [45] لتقدير ثابت الارتباط  $J$  التعبير المقابل هو:

$$(11-2) J_{12} = \frac{E_{BS} - E_{HS}}{\langle S^2 \rangle_{HS} - \langle S^2 \rangle_{BS}}$$

حيث  $\langle S^2 \rangle_{HS}$  و  $\langle S^2 \rangle_{BS}$  هما القيم المتوسطة للسبين المربع للمشغل السبيني في الحالة العالية السبين والحالة السبين المنخفضة السبين، على التوالي.

يجب أن تكون هذه الصيغة صالحة عبر مجموعة كاملة من قوى الارتباط (من الحدود الضعيفة إلى الحدود القوية للتداخل) حيث في حالتنا لا تتوقع أي انحراف قليل إذا لم يكن أي انحراف عن ثابت الارتباط إيزنغ (نظام الارتباط الضعيف).

تم استخدام معقدات  $ZnUCu$  النموذجية بنجاح لحساب ثوابت الارتباط بشكل مستقل، عن طريق استبدال أحد أيونات  $Cu^{II}$  بـ  $Zn^{II}$  في أنظمة  $Cu^{II}$ - $U^{III}$ - $Cu^{II}$  المختلطة ثلاثية النواة [45]

الفصل الثالث:

النتائج والمناقشة

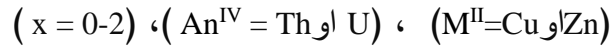
## I- النتائج والمناقشة:

### I-2- تحسينات الهندسة:

لقد بدأنا العمل بتحسين هندسة معقدات قواعد شيف التي لدينا لها بيانات عن التركيب ثلاثي الأبعاد من خلال استخدام تقنية الأشعة السينية.



حيث:



و (i = 1-9) ماعدا 5 و 8 (لا يمكن إجراء تحليل هيكل كامل نظراً لعدم وجود هياكل تجريبية ذات صلة).

لدينا معقدات  $Cu_2UL^i$  التي تكون هياكلها الجزيئية الأولية المحسنة هندسيا مشتقة من بيانات الأشعة السينية ل  $L^i$  (i = 2,6,7,9) وذلك بغض النظر عن عدد جزيئات البيريدين الموجودة فيها، [36 – 37] اما فيما يتعلق بأنظمة  $L^1$  و  $L^3$  و  $L^4$  للمعقد  $Cu_2UL^i$  فلا تتوفر أي معلمات هيكلية تجريبية عنها ومنه تستمد الأنظمة  $L^1$  و  $L^4$  هندستها الجزيئية من بيانات الأشعة السينية للمعقد  $Zn_2UL^i$  (i = 1,4) المقاربة، اما فيما يخص النظام  $L^3$  فلا تتوفر بيانات الأشعة السينية ل  $Zn_2UL^3$  فتم تحسين بنية النظام  $Cu_2UL^3$  بالكامل بناءً على بيانات الأشعة السينية ل  $Zn_2UL^4$  [34].

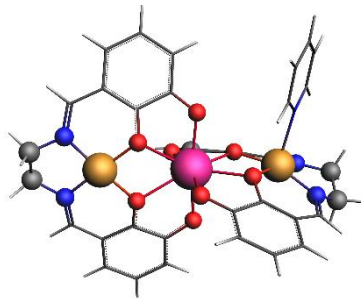
في عملية التحسين الهندسي الكاملة التي أجريت سابقاً على أنظمة ثنائي اليورانيوم [39،40]، أظهرت أن الاختلافات الطفيفة بين الشكل الهندسي للمركب كما هو مشاهد في صور الأشعة السينية والشكل الهندسي المحسّن باستخدام تقنيات الحوسبة يمكن أن تكون مهمة بالنسبة للخاصية المغناطيسية التي ندرسها ( انحرافاً طفيفاً لنواة المركزية يؤدي إلى انحراف كبير في السلوك المغناطيسي) [45]

بالإضافة الى ذلك، أدى استبدال الهندسة المحسوبة DFT بالهندسة المستخلصة من الأشعة السينية الى توافق أفضل بين قيمة ثابت التزاوج المغناطيسية المحسوبة والقيمة المرصودة.

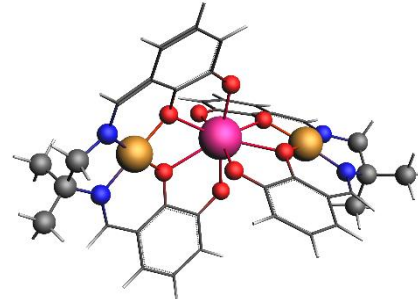
من المهم أيضًا في تحليل الخصائص المغناطيسية للمركب  $Cu_2UL^i$  أن ننظر إلى حالة هندسة النواة المركزية  $Cu_2O_4U$  الثابتة عند استخدام بيانات الأشعة السينية وقد أثبت هذه الطريقة فعاليتها نسبيًا عند النظر إلى البنى المُحسنة بالكامل عند دراسة الخصائص المغناطيسية لمعقدات اليورانيوم [40 – 41].

أولاً: ننظر إلى هياكل معقدات  $Cu_2UL^i$  ( $i = 1-4,6,7,9$ )، التي تم الحصول عليها من تحسينات هندسة ZORA/BP86/TZP الموضحة في الشكل 1 حيث (نستخدم كرات زرقاء وحمراء وصفراء ووردية لتسليط الضوء على ذرات النيتروجين والأكسجين والنحاس واليورانيوم على التوالي، إلى جانب أهم المعلمات الهيكلية الأكثر أهمية للنواة المغناطيسية والتي تُظهر في الشكل 2.

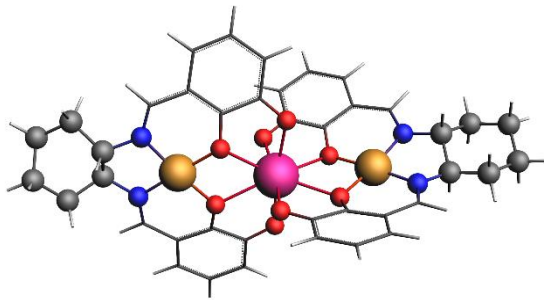
### ANTIFERROMAGNETIC SPECIES



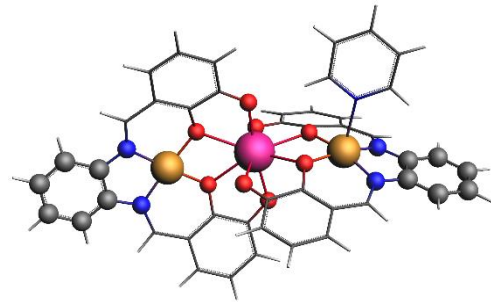
$Cu_2UL^1pyr$



$Cu_2UL^2$

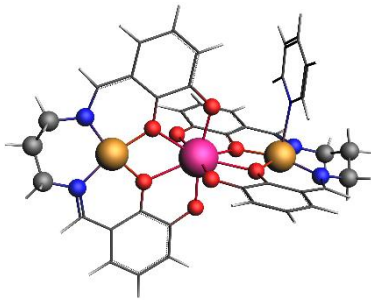


$Cu_2UL^3$

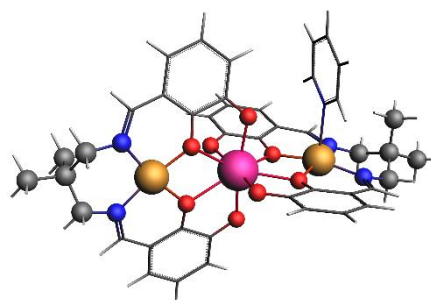


$Cu_2UL^4pyr$

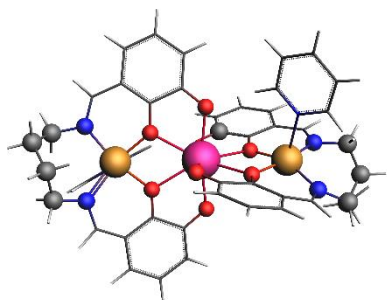
### FERROMAGNETIC SPECIES



$Cu_2UL^6pyr$



$Cu_2UL^7pyr$



$Cu_2UL^9pyr_2$

تمثيل للهياكل الجزيئية المُحسَّنة بواسطة DFT/ZORA لمعقدات  $\text{Cu}_2\text{ULi}$ .



الشكل 3-2: المعلومات الهندسية لنواة  $\text{Cu}_2\text{UO}_8$

## II- تحليل النتائج:

نقدم في الجدول 1 المسافات المحسنة بين النحاس واليورانيوم  $\text{Cu1---U/U---Cu2}$  ومتوسط مسافات الروابط  $\langle \text{Cu-O}_b \rangle$  و  $\langle \text{Cu-O}_t \rangle$  بوحدة (Å) بالإضافة إلى المسافة بين الذرات  $\text{Cu---Cu}$  كما يتم تقديم متوسط زوايا الربط  $\langle \text{Cu1-O}_b\text{-U} \rangle$  و  $\langle \text{Cu2-O}_b\text{-U} \rangle$  لكلا الجانبين، وكذلك زاوية  $\text{Cu--U--Cu}$  لمعقدات  $\text{Cu}_2\text{ULi}$  في الحالة HS.

النواة المركزية  $\text{Cu}_2\text{O}_4\text{U}$  (تستخدم للإشارة إلى الجزء المركزي من المركب) وهي نواة المتحصل عليها بالأشعة السينية لمركبات  $\text{Cu}_2\text{UL}^{2,6,7,9}$  وكذلك النواة المُنمذجة للمركبات  $\text{Cu}_2\text{UL}^{1,3,4}$  التي تم الحصول على هندسة نظائرها من الزنك (Zn) للمركبات  $\text{Zn}_2\text{UL}^{1,3,4}$ ، فتظهر هياكل النماذج  $L^{1,3,4}$  المحسنة تطابقاً جيداً مع المعلومات التي تم الحصول عليها من تحليل الأشعة السينية للمركبات الفعلية.

هناك تغيرات محددة في هندسة المركبات عند الانتقال من نوع  $L^2$  (AF) إلى الأنواع  $L^{6,7,9}$  المغناطيسية (F) تتمثل هذه التغيرات بشكل أساسي في إطالة مسافات روابط النحاس-اليورانيوم  $\text{Cu---U}$  والنحاس-نحاس  $\text{Cu--Cu}$  (وحدة Å).

كما أن زوايا الربط  $\langle \text{Cu1-O}_b\text{-U} \rangle$  و  $\langle \text{Cu2-O}_b\text{-U} \rangle$  تم وصفها بدقة باستخدام تحسينات نظرية الكثافة الدالية DFT ونلاحظ أن زوايا الربط  $\langle \text{Cu-O}_b\text{-U} \rangle$  للأنواع  $L^{1,2,3,4}$  التي تعتبر أنظمة مغناطيسية متبادلة يتم حسابها وتكون أقل من تلك الملاحظة في أنواعها الحديدية  $L^{6,7,9}$ .

جدول 2: يمثل المسافات (Å) والزوايا (°) المُحسَّنة بواسطة ZORA/BP86/TZP للترابط لمركبات Cu<sub>2</sub> UL<sup>i</sup>(pyr)<sub>x</sub> في الحالة الخماسية SH (S=2).

| Cu <sub>2</sub> UL <sup>i</sup> (pyr) <sub>x</sub> | Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> U <sub>pyr</sub> | Cu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> U | Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> U | Cu <sub>2</sub> L <sup>4</sup> U <sub>pyr</sub> | Cu <sub>2</sub> L <sup>6</sup> U <sub>pyr</sub> | Cu <sub>2</sub> L <sup>7</sup> U <sub>pyr</sub> | Cu <sub>2</sub> UL <sup>9</sup> pyr <sub>2</sub> |
|--|---|----------------------------------|----------------------------------|---|---|---|--|
| Cu1-U/U-Cu <sub>2</sub>                            | 3.560/3.561                                     | 3.536/3.540                      | 3.555/3.558                      | 3.573/3.580                                     | 3.648/3.671                                     | 3.634/3.648                                     | 3.653/3.661                                      |
| <Cu1-O <sub>b</sub> >                              | 1.865   | 1.865(2)                         | 1.898                            | 1.900   | 1.951(6)  | 1.950(6)  | 1.937(6)   |
| <Cu2-O <sub>b</sub> >                              | 1.981   | 1.864(10)                        | 1.897                            | 1.925   | 1.917(7)  | 1.918(6)  | 1.952(6)   |
| <U-O <sub>b</sub> >                                | 2.468   | 2.42(2)                          | 2.466                            | 2.463   | 2.45(2)   | 2.46(1)   | 2.447(2)   |
| <U-O <sub>t</sub> >                                | 2.336   | 2.33(2)                          | 2.291                            | 2.274   | 2.30(2)   | 2.29(3)   | 2.298(14)  |
| <Cu1-O <sub>b</sub> -U>                            | 107.95  | 111.05                           | 108.15                           | 108.95  | 111.91  | 111.51  | 112.35   |
| <Cu2-O <sub>b</sub> -U>                            | 108.05  | 108.25                           | 108.81                           | 108.94  | 113.05  | 112.32  | 112.11   |
| Cu--U--Cu  | 173.0   | 173.62(5)                        | 164.3                            | 173.6   | 175.92(3)<br>174.98(4)                          | 177.27(3)                                       | 178.51(3)  |
| Cu---Cu  | 7.108   | 7.081                            | 7.102                            | 7.123   | 7.314   | 7.279   | 7.314  |

يحدث التحول من التزاوج AF إلى F مع زيادة السلسلة الرئيسية في جزيء قاعدة شيف من ذرتي كربون (i = 1-5) إلى ثلاث ذرات (i = 6-8) أو أربع ذرات من الكربون (i = 9) و ترتبط هذه الزيادة بالمسافة بين Cu---U وهذه الملاحظة صحيحة فقط بالنسبة للمركبات الأربعة Cu<sub>2</sub>UL<sup>i</sup> (i = 2,6,7,9) حيث تكون المسافات المتوسطة بين Cu---U التي تم قياسها باستخدام الأشعة السينية هي 3.661، 3.641، و 3.647 (انغشتروم) على التوالي.

يوضح الجدول 1 أيضا أن مسافات بين Cu---U تكون أقصر (أقل من 3.6 Å) في الأنواع المضادة المغناطيسية L<sup>1,2,3,4</sup> مقارنة بالأنواع المغناطيسية L<sup>2,7,9</sup> (أعلى من 3.6 Å)، كما أن مسافة Cu<sub>2</sub>---U أطول قليلاً من مسافة Cu1---U وكذا الزوايا الأصغر للربط Cu-O<sub>b</sub>-U المحسوبة لأنواع AF مقارنة بتلك التي تم الحصول عليها لأنواع F. أي أن الفروق الهيكلية الرئيسية الهامة تنجم عن تغيير طول سلسلة الكربون ثنائية النواة الأمينية للمركب المضاف من قاعدة شيف (ديا أمين) L<sup>i</sup>، مما يسبب انحراف نواة الربط Cu(μ-O<sub>b</sub>)<sub>2</sub>U الخاصة بزوايا Cu-O<sub>b</sub>-U أو مسافة Cu---U.

في الحالات L<sup>2,6,7,9</sup> هناك اختلاف في خصائص هذه المركبات حيث نلاحظ انخفاض متوسط في مسافة الربط بين Cu---U من 3.657، 3.641، أو 3.661 إلى 3.538 (Å) في الحالات L<sup>9</sup>، L<sup>7</sup>، أو L<sup>6</sup> إلى L<sup>2</sup> على التوالي، ويتناسب هذا التغيير تمامًا مع زيادة زاوية O<sub>b</sub>-Cu-O<sub>b</sub> أو انخفاض زاوية Cu-O<sub>b</sub>

U، كما أن أطوال الربط U-O<sub>b</sub> تتراوح بين 2.422 إلى 2.455 Å (6) بمتوسط قدره 2.43 Å (3) بينما تتراوح أطوال الربط U-O<sub>t</sub> (الطرفي) من 2.271 Å (9) إلى 2.325 Å (7) ومتوسط قدره 2.30 Å (3)، وتكون هذه المسافات أطول قليلاً في معقدات الثوريوم M<sub>2</sub>Th حيث تبلغ متوسطات المسافات 2.48 Å (8) و 2.38 Å (1) لكل من Th-O<sub>t</sub> و Th-O<sub>b</sub> على التوالي، وذلك يتفق مع الفرق في نصف القطر الأيوني لـ Th<sup>4+</sup> (1.05 Å) و U<sup>4+</sup> (1.00 Å)، كما يمكن ملاحظة أن الزاوية ثنائية السطح Cu-O<sub>b</sub>-U-O<sub>b</sub> تساوي 0.0 درجة، مما يشير إلى استواء المستوى الهندسي لنواتين متعامدتين [Cu(μ-O<sub>b</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>U (الشكل 3).

| Cu <sub>2</sub> UL <sup>i</sup> (pyr) <sub>x</sub> |    | NPA              |                   | Bond Order           |       |                     |       |
|--|----|------------------|-------------------|----------------------|-------|---------------------|-------|
|  |    | Cu1/U/Cu2        |                   | <Cu-O <sub>b</sub> > |       | <U-O <sub>b</sub> > |       |
|  |    | ρ                | Q                 | Mayer                | NM    | Mayer               | NM    |
| Cu <sub>2</sub> L <sup>1</sup> U <sub>pyr</sub>    | HS | 0.59/2.04/0.63   | +1.38/+1.72/+1.43 | 0.430                | 0.839 | 0.128               | 1.136 |
|  | BS | -0.58/2.01/-0.59 | +1.37/+1.71/+1.39 | 0.416                | 0.827 | 0.179               | 1.166 |
| Cu <sub>2</sub> L <sup>2</sup> U                   | HS | 0.59/2.09/0.59   | +1.38/+1.74/+1.38 | 0.436                | 0.847 | 0.168               | 1.138 |
|  | BS | -0.58/2.03/-0.58 | +1.38/+1.75/+1.38 | 0.426                | 0.850 | 0.179               | 1.151 |
| Cu <sub>2</sub> L <sup>3</sup> U                   | HS | 0.59/2.04/0.59   | +1.38/+1.73/+1.39 | 0.444                | 0.844 | 0.159               | 1.145 |
|  | BS | -0.58/2.03/-0.59 | +1.38/+1.70/+1.39 | 0.420                | 0.827 | 0.176               | 1.168 |
| Cu <sub>2</sub> L <sup>4</sup> U <sub>pyr</sub>    | HS | 0.59/2.03/0.63   | +1.39/+1.70/+1.43 | 0.419                | 0.836 | 0.168               | 1.119 |
|  | BS | -0.59/2.03/-0.63 | +1.38/+1.67/+1.43 | 0.402                | 0.825 | 0.185               | 1.143 |
| Cu <sub>2</sub> L <sup>6</sup> U <sub>pyr</sub>    | HS | 0.64/2.04/0.61   | +1.39/+1.73/+1.43 | 0.429                | 0.833 | 0.148               | 1.130 |
|  | BS | -0.60/2.03/-0.63 | +1.39/+1.74/+1.42 | 0.418                | 0.850 | 0.181               | 1.170 |
| Cu <sub>2</sub> L <sup>7</sup> U <sub>pyr</sub>    | HS | 0.64/2.04/0.61   | +1.39/+1.72/+1.43 | 0.438                | 0.834 | 0.144               | 1.132 |
|  | BS | -0.60/2.03/-0.60 | +1.38/+1.73/+1.39 | 0.423                | 0.841 | 0.169               | 1.162 |
| Cu <sub>2</sub> UL <sup>9</sup> pyr <sub>2</sub>   | HS | 0.64/2.04/0.64   | +1.43/+1.75/+1.43 | 0.439                | 0.830 | 0.146               | 1.152 |
|  | BS | -0.64/2.03/-0.64 | +1.43/+1.73/+1.45 | 0.417                | 0.845 | 0.179               | 1.174 |

## II-2- تحليلات الهيكل الإلكتروني:

لدراسة الهياكل الإلكترونية وطبيعة روابط المعدن والليجاند في معقدات Cu<sub>2</sub>UL<sup>i</sup>، استخدمنا تحليلات الشحنة الطبيعية [46] (NPA) وتحليلات ماير وتحليلات ترتيب الروابط (NM) على التركيبات المحسنة

بواسطة [48 – 49] ZORA/B3LYP/TZP 25. تعتبر طريقة NPA هو بديل أفضل لتحليل (MPA) لدراسة

الانسجام في معقدات العناصر f ، حيث تمنح نتائج تتفق بشكل أفضل مع النتائج التجريبية [50]

الجدول 2 نقدم معلومات محددة عن طبيعة روابط المعدن-الليجانند في معقدات  $UL_2Cu$  وتقديم

الشحنات الذرية الطبيعية الصافية المحسوبة (q) وتحليلات ماير وتحليلات ترتيب الروابط NM .

تظهر نتائج الجدول أن حساب NPA لشحنة ذرة اليورانيوم حوالي +1.73 وهي أقل بكثير من القيمة

الرسمية +4 في U(IV) ، بينما نحصل على قيم بحوالي 1.40 + لأيونات المعدن النحاس مقابل +2

لشحنة الرسمية ويعود الاختلاف عن الشحنات الرسمية بشكل عام إلى تبرع الليجانند الى المعدن مع تأثير

القيم الفعلية أيضاً بالاختيار التعسفي لنموذج الشحنة. وقد تنشأ المساهمات التساهمية في الروابط في حالة

توافق الجيد للطاقة بين مدارات الليجانند الجسرية ومدارات الذرات d/f للمعدن [51 – 52].

الجدول (III-2): يمثل نتائج حسابات ZORA/B3LYP/TZP لكثافة السبين الذري ( $\rho$ ) والشحنات الصافية

(q) باستخدام نموذج NPA، بالإضافة إلى ترتيب روابط ماير و (NM) ل  $Cu-Ob$  و  $U-Ob$  في

مركبات  $UL_2Cu$  في حالات (HS) و (BS).

لوحظ سابقاً في أنظمة ثنائي أكسيد اليورانيوم [40] أن الروابط التساهمية بين ذرات الأكسجين ومراكز

ذرات اليورانيوم أو النحاس كما هو موضح بواسطة ترتيب روابط ماير يمكن ان يؤدي إلى اتصال

إلكتروني كبير بفضل التزاوجات تبادلية فائقة المعدن-للمعدن بين  $U---Cu$  ، كما أن طريقة (NM) التي

تأخذ في الاعتبار كل من المساهمات الأيونية والتساهمية، تعطي قيماً أعلى لترتيبات ترابط  $O-U$  و  $Cu-O$

مقارنة بطريقة ماير، وتنخفض هذه القيم مع اتساع زاوية  $Cu-O-U$ . تُظهر نوى U طابع روابط مفردة

$O-U$  و  $Cu-O$  حيث تكشف هذه النتائج أن روابط  $Ob-Cu$  تتميز بطابع تساهمي أكثر وضوحاً من

نظيراتها  $Ob-U$  و يتضح ذلك من ترتيبات ترابط ماير الأكبر بكثير. كما أن ترتيب ترابط ماير الخاصة

ب  $Ob-Cu$  أعلى بالنسبة للحالة ذات العزم المداري العالي (HS) من الحالة ذات العزم المداري المنخفض

(BS)، بينما تزداد بالنسبة لروابط  $U-Ob$  في الحالة (BS) يتوقع نفس الاتجاه لترتيبات الروابط NM حيث

تزداد بشكل ملحوظ بالنسبة إلى ترتيب روابط  $U-Ob$  عند التحول من الحالة HS إلى الحالة BS ويبدو أن

هذه النتيجة الأخيرة ترجع إلى تأثيرات الاستقطاب الأكبر مع إلكترونات  $5f^2$  لأكثر وضوحاً.

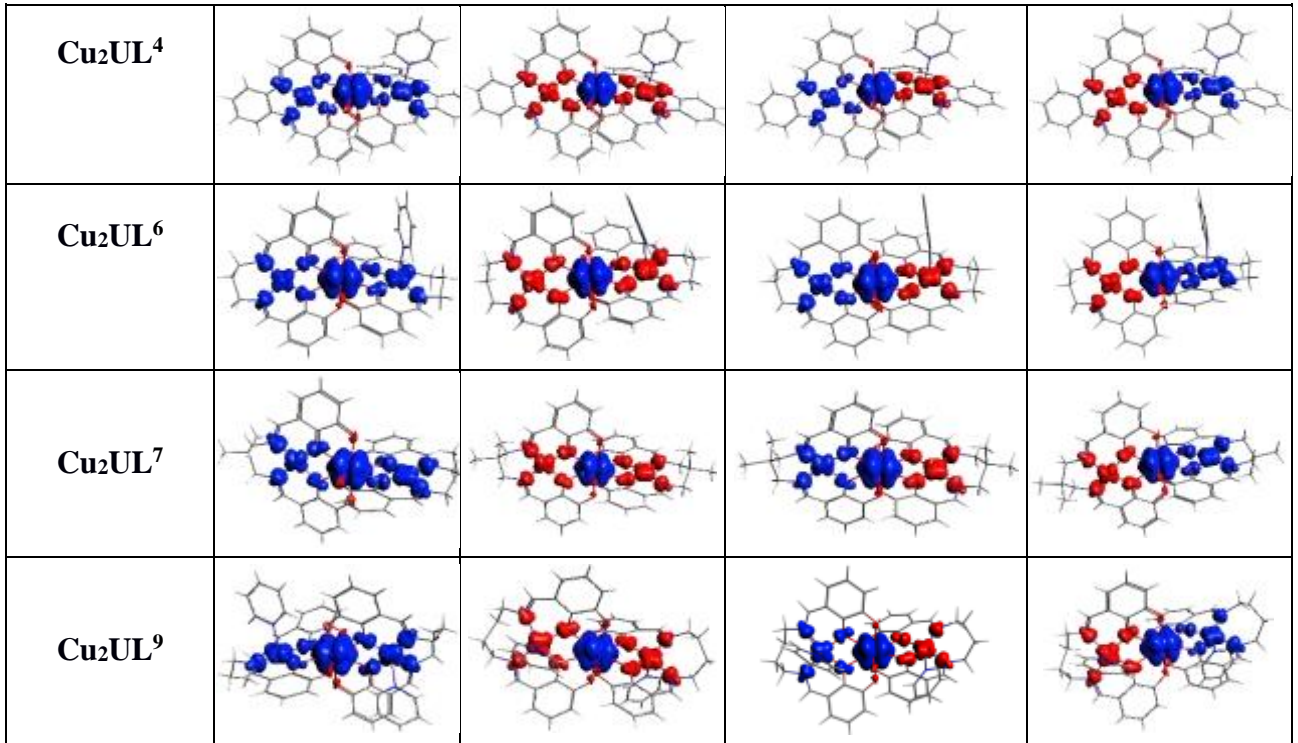
كما أن قيم كثافة السبين في ذرات اليورانيوم قريبة أو أعلى قليلاً من عدد الإلكترونات غير المتزاوجة لأيون U(IV) أي 2 بينما تكون القيم الخاصة بذرات النحاس أقل بكثير من 1، وهذه القيم الأخيرة تمثل إلكترونًا واحد غير متزوج لكل أيون Cu(II) تظهر هذه النتائج تمركز الإلكترونات غير المقترنة 5f على أيون اليورانيوم بينما يحدث تمركز السبين الذري للإلكترونات غير المقترنة لأيونات النحاس.

يتم عرض توزيعات كثافة السبين التي تم الحصول عليها (الفرق بين كثافتين إلكترونيتين  $\alpha$  و  $\beta$ ) لا HS و BS<sub>1</sub> و BS<sub>2</sub> و BS التي تم الحصول عليها في هندسة HS في الشكل 3 حيث يأخذ القيم  $i=1-9$  (اللون الأزرق كثافة سبين الموجبة واللون الأحمر كثافة سبين السالبة) و سطح الكثافة المتساوي يتوافق مع قيمة 0.0025 إلكترون bohr<sup>-3</sup> ، بينما HS يبدو وكأنه محلول لحالة سبين نقية ( $\langle S^2 \rangle = 6$ )

إن محاليل BS<sub>1</sub> و BS<sub>2</sub> و BS لا تتوافق جوهرياً مع أي حالات السبين نقية ولدينا قيم  $\langle S^2 \rangle$  سنهتتم بها لاحقاً من أجل استخراج ثوابت التزاوج .

الملاحظة المهمة في هذه المرحلة هي أن كثافة السبين المعروضة تتضمن بشكل ملحوظ نوى  $Cu_2O_4U$ ، أي المسار الذي يربط المراكز المغناطيسية الثلاثة وكذلك يتماشى مع وصف التخمينات الأولية (المخطط 1) ، تكون كثافة السبين على المراكز المغناطيسية الثلاثة من نفس الإشارة في HS، ونلاحظ تبديل إشارة واحدة ل BS<sub>1</sub> و BS<sub>2</sub> و تبديلان لإشارة BS.

| Structure  | HS | BS | BS1 | BS2 |
|------------|----|----|-----|-----|
| $Cu_2UL^1$ |    |    |     |     |
| $Cu_2UL^2$ |    |    |     |     |
| $Cu_2UL^3$ |    |    |     |     |



الشكل 3-3: يمثل تمثيلات كثافة السبين ZORA/B3LYP/TZP لحالات HS و BS وحالات BS1 و BS2 ذات السبين الأقل للمركب  $\text{Cu}_2\text{UL}^n$ .

## II-3- الخصائص المغناطيسية:

### II-3-1- دراسة تزاوج ثابت التبادل المغناطيسي $J$ :

نتطرق الآن إلى دراسة ثابت تزاوج التبادل المغناطيسي داخل المركبات ثلاثية النواة المدروسة وتم التحقق من الخصائص المغناطيسية لهذه الأنظمة تجريبياً من خلال قياسات تعتمد على درجة الحرارة [37 – 39]، وتم استنتاج ثوابت تزاوج العزم الفعال باستخدام طريقة الطرح، كما يتم إجراء حساب ثوابت التزاوج المغناطيسي باستخدام طريقة (BS) والمعادلات 4-10 (الفصل 2)، تتميز مركبات  $\text{Cu}_2\text{UL}^n$  بتكوينات إلكترونية متساوية  $3d^9-5f^2-3d^9$ .

نقدم في الجدول 3 إجمالي طاقة الربط (TBE) المقابلة لحالات (HS) و (BS)، وكذلك إلى الحالتان  $\text{BS}_1$  و  $\text{BS}_2$  ذات الطاقة المنخفضة ( $\Delta E$ ) والقيمة المتوسطة لقيم  $\langle S^2 \rangle$ .

وبناء على قيم  $\langle S^2 \rangle$  من الجدول 3، نرى أن تأثير السبين في حالة HS ضئيل ( $\langle S^2 \rangle_{\text{Ideal}} = 6$ ) لحالة السبين الخماسي). ولا تتوافق الحلول الثلاثة الأخرى مع أي حالات السبين نقية من الناحية المثالية،

يُمكن توقع وجود تأثير السبين ويتوافق مع تلك التي سيتم ملاحظتها عند التفكك في المركبات ثنائية النواة يمكن الحصول على فكرة تأثير السبين بسهولة باستخدام تربيع معاملات كليش-جوردان مثل معقد ثنائي النواة  $Cu^{II}-Cu^{II}$  فإن حالة BS ذو السبين المنخفض سيتوافق مع 50% من حالة السبين الثلاثي و50% من حالة السبين الأحادي، مما يؤدي إلى قيمة مثالية ( $S^2$ ) تبلغ 1 لحالة BS مع وجود ثلاثة مراكز مغناطيسية، يكون تحديد قيم ( $S^2$ ) المثالية أقل سهولة.

بناءً على التحليل السابق، نصل إلى الاستنتاج التالي لقيم  $\langle S^2 \rangle$  المذكورة في الجدول 3 تكاد تكون متساوية مع القيم المثالية. وهذا أمر متوقع في حالة التزاوج ضعيف بين المراكز المغناطيسية

| $Cu_2UL^i_{pyr_x}$ | HS          | BS          | BS1         | BS2         | $E_0$       | $\langle S^2 \rangle$ |      |      |      |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|------|------|------|
|                    |             |             |             |             |             | HS                    | BS   | BS1  | BS2  |
| $Cu_2UL^1$         | -629.577518 | -629.577851 | -629.577769 | -629.577707 | -629.577711 | 6.01                  | 2.01 | 3.01 | 3.01 |
| $Cu_2UL^2$         | -623.065403 | -623.065992 | -623.065664 | -623.065889 | -623.065737 | 6.01                  | 2.00 | 3.01 | 3.01 |
| $Cu_2UL^3$         | -679.472075 | -679.472402 | -679.472758 | -679.471909 | -679.472286 | 6.01                  | 2.00 | 3.01 | 3.01 |
| $Cu_2UL^4$         | -709.478522 | -709.478914 | -709.478059 | -709.479159 | -709.478664 | 6.00                  | 2.01 | 3.01 | 3.01 |
| $Cu_2UL^6$         | -666.829509 | -666.827766 | -666.828779 | -666.828591 | -666.828661 | 6.01                  | 1.94 | 3.01 | 3.01 |
| $Cu_2UL^7$         | -740.394470 | -740.394041 | -740.394201 | -740.394345 | -740.394264 | 6.01                  | 2.00 | 2.99 | 3.00 |
| $Cu_2UL^9$         | -783.522829 | -783.522032 | -783.522028 | -783.522572 | -783.522365 | 6.01                  | 2.00 | 3.01 | 3.01 |

جدول (III-3): يوضح هذا الجدول قيم تم حسابها لطاقة الربط الكلية TBE للحالات HS و BS و BS1 و

BS2 والطاقة الصفريّة ( $E_0$  بالإلكترون فولت) و القيم المقابلة ل ( $S^2$ ) لتركيبات المركب  $Cu_2UL^i$

| $Cu_2UL^i_{pyr_x}$ | $J_{12}$ | $J_{23}$ | $J_{13}$ | $2J_{CuU} = J_{12} + J_{23}$ | $J_{min}^*$ |
|--------------------|----------|----------|----------|------------------------------|-------------|
| $Cu_2UL^1$         | -1.59    | -1.09    | -0.86    | -2.68                        | -3.0        |
| $Cu_2UL^2$         | -1.47    | -3.28    | -1.27    | -4.75                        | -1.6        |
| $Cu_2UL^3$         | -4.74    | 2.10     | -1.53    | -1.83                        | -3.6        |
| $Cu_2UL^4$         | 2.86     | -6.02    | +1.76    | -3.16                        | -1.0        |
| $Cu_2UL^6$         | 6.27     | 7.79     | -0.77    | 14.06                        | +5.2        |
| $Cu_2UL^7$         | 2.31     | 1.15     | -0.28    | 3.46                         | +1.6        |
| $Cu_2UL^9$         | 5.41     | 1.02     | +2.11    | 7.45                         | +3.8        |

الجدول (III-4): جدول يوضح ثوابت التزاوج التبادلي ل ( $J_{12}J_{23}J_{13}(cm^{-1})$ ) المحسوبة بواسطة

ZORA/B3LYP/TZP لمركب  $Cu_2UL^i$ .

حيث أظهرت النتائج الجدول 4 المبنية على مبنية على بيانات لأشعة السينية ( $i = 2,6,7,9$ ) ومركبات نموذجية ( $i=1,3,4$ ) مقارنة بقيمة المعدلة  $J_{min}$  وتم ضرب القيم بعامل تصحيح +2 لتتوافق مع

هاميلتوني HDvV الذي نستخدمه (يتم استخدام  $J$  بدلاً من  $2J$  -)، إن قيمتي ثوابت التزاوج التبادلي  $J_{23}/J_{12}$  ( $cm^{-1}$ ) بين ذرتي المعدن  $U$  ---  $Cu1$  و  $U$  ---  $Cu2$  المتجاورتين تختلفان بسبب تأثيرات البيئة المحيطة بمركزي السبين ل Cu(II).

بالإضافة الى ذلك يوضح في آخر عمود من هذا الجدول قيمة الحد الأدنى لثوابت التزاوج التبادلي ( $J_{min}$ ) لأنظمة  $Cu_2UL^I$  ثلاثية النواة، والتي تم الحصول عليها من خلال مطابقة القابلية المغناطيسية تجريبياً كما ذكر راينهارت وآخرون. وأشار الباحثون آخرون إلى أنهم تمكنوا فقط من تقدير قيمة دنيا ( $J_{min}$ ) لثوابت التزاوج للمركبات قيد الدراسة.

لمقارنة هذا التقدير التجريبي لقيمة ثابت التزاوج التبادلي  $U$  ---  $Cu$  بين ( $J_{min}$ ) (استخدمنا نفس نموذج هاميلتوني التقريبي الذي تم ذكره سابقاً ، أي:

$$H = -J(S_1S_2 + S_2S_3)$$

بناءً على هذا النموذج، يمكن حساب  $J$  ببساطة باستخدام المعادلة  $J = (E_{BS} - E_{HS})/2$ .

يهمل هذا التقريب قيمة  $J_{13}$  ويتعامل مع  $J_{12}$  و  $J_{23}$  على أنهما متساويتين في المعادلة (2\_2).

تجدر الإشارة إلى أنه في الدراسة المذكورة [39]، تمت الإشارة إلى ثابت التزاوج ب  $2J$  بدلاً من  $J$  في حالتنا. من خلال إجراء هذه التقريبات، يظهر أن ثابت  $J_{CuU}$  الذي حسبناه يساوي  $J_{12} + J_{23}$  عند مقارنة قيمتي  $J_{CuU}$  و  $J_{min}$ ، فإننا نستنتج بشكل صحيح الطابع  $F$  و  $AF$  للمركبات المدروسة حيث تتناسب ثوابت التزاوج المحسوبة بشكل ممتاز مع القيم المقدرة، خاصة بالنسبة للمركبات المحسوبة باستخدام بيانات حقيقية للأشعة السينية. بالإضافة إلى ذلك يظهر لنا أن التزاوج بين  $Cu1$  ---  $Cu2$  ضعيفاً كما هو موضح بثابت التزاوج المحسوب  $J_{13}$ ، والذي يتوافق مع النتائج التجريبية [36\_37]. كما تشير قياسات القابلية إلى وجود تزاوج ضعيف ضد فيرومغناطيسي داخل الجزيء أو تزاوج فيرومغناطيسي غير تفاعلي بين أيونات  $3d^9$  ---  $3d^9$  للأنواع  $L^{1,2,3,4}$  مقابل الأنواع  $L^{6,7,9}$  على التوالي.

انطلاقاً من دراسة هياكل المركب  $Cu_2UL^I$  بالأشعة السينية، تم النظر في نمذجة تركيبات  $Cu^{II}U^{IV}Zn^{II}L^I$  المختلطة، حيث يتم استبدال أيون  $Cu(3d^1)$  البارامغناطيسي بأيون  $Zn(3d^{10})$

الدايامغناطيسي، وقد اخذت بعين الاعتبار للحصول على فهم معمق لتزواج التبادل بين  $Cu^{II}-U^{IV}$  لمثل هذه المعقدات المغناطيسية.

لقد تم استخدام طريقة الاستبدال الدايامغناطيسي بنجاح بشكل تجريبي للتحقق من وجود تزواج تبادلي داخل الجزيئات التي تحتوي على الأكتينيدات، حيث تم صنع مكونات استبدال ديامغناطيسية مماثلة لمراكز السبين غير المعدنية ( $Th^{IV}Zn^{II}$ )، بما في ذلك الأنواع متعددة اليورانيوم، يورانيوم-اللانثانيد، يورانيوم-المعادن الانتقالية، اليورانيوم-الجزري [39 – 36 – 55]

وهكذا، فإن طاقات HS/BS المحسوبة لمركبات المعقدة لنموذج  $CuUZnLi$  المختلطة يتم أخذها بعين الاعتبار على  $Zn---U/Cu1---U$  و  $Cu2---U/Zn---U$  ويتم الاحتفاظ بمسافة الجانب  $Cu-U$  بقيمتها الثابتة المتاحة بالأشعة السينية [36 – 37] في حين يتم تحسين المسافة الجانبية  $Zn---U$  في حالة HS الثلاثي لكل ( $S=1$ ) هيكل نموذجي، يتم حساب المعلمات المحسنة وحالات الطاقة HS/BS، مع قيم  $\langle S^2 \rangle$  المقابلة وثابت التزواج التبادلي  $J_{Cu-U}$  باستخدام صيغة ياماغوتشي وقد تم تقديمها في الجدول 5، تتطابق قيم  $\langle S^2 \rangle$  المقدر مع القيم المثالية (3.75 للحالة الرباعية النقية ...).

| ZnUCuLi             | Zn-U/Cu-U (Å) | $E_{HS}$ (eV) | $E_{BS}$ (eV) | $\Delta E$ (eV) | $\langle S^2 \rangle_{HS}$ (3.75) | $\langle S^2 \rangle_{BS}$ (0.75) | $J_{Cu-U}$ (cm <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| ZnUCuL <sup>1</sup> | 3.582/3.560   | -627.2111     | -627.2112     | -0.0001         | 3.76                              | 1.76                              | -0.8                           |
| ZnUCuL <sup>2</sup> | 3.583/3.520   | -621.340      | -621.3414     | -0.0005         | 3.76                              | 1.75                              | -4.0                           |
| ZnUCuL <sup>3</sup> | 3.572/3.555   | -677.753      | -677.753      | -0.0001         | 3.76                              | 1.75                              | -0.8                           |
| ZnUCuL <sup>4</sup> | 3.590/3.578   | -627.330      | -627.331      | -0.0008         | 3.76                              | 1.76                              | -6.4                           |
| ZnUCuL <sup>6</sup> | 3.744/3.648   | -665.427      | -665.425      | 0.0020          | 3.76                              | 1.75                              | 16.6                           |
| ZnUCuL <sup>7</sup> | 3.748/3.634   | -740.400      | -740.398      | 0.001           | 3.76                              | 1.75                              | 12.1                           |
| ZnUCuL <sup>9</sup> | 3.757/3.661   | -703.243      | -703.242      | 0.0007          | 3.76                              | 1.74                              | 5.6                            |

الجدول (5-III): يمثل طاقة الترابط الكلية (TBE) المحسوبة لحالات HS/BS لأنظمة  $CuUZnLi$  المختلطة،

وكذلك فرق الطاقة ( $\Delta E = E_{BS} - E_{HS}$  (eV))، وأيضا قيم  $\langle S \rangle_{HS/BS}^2$  (يتم اعطاء القيم الدقيقة بين

قوسين للمقارنة) وثابت التزواج التبادلي المغناطيسي  $J_{Cu-U}$  (cm<sup>-1</sup>)

من الجداول (5-III) يظهر أن ثوابت التزاوج التبادلي المحسوبة للأنواع المختلطة  $ZnCuUL^I$  ، تؤكد الطابع ضد فيرومغناطيسي/ الفيرومغناطيسي (AF/F) للتزاوج بين  $Cu^{II} \text{---} U^{IV}$  عند الانتقال من سلسلة  $L^{1,2,3,4}$  إلى سلسلة  $L^{6,7,9}$  من المركبات.

نتطرق الان الى مركب  $Cu_2ThL^I$  حيث يتم استبدال أيون  $(5f^2)Th^{IV}$  البارامغناطيسي بأيون  $(5f^0)Th^{IV}$  الديامغناطيسي. يمكن أن تسمح هذه المركبات بتأكيد وجود أو عدم وجود تفاعل تزاوج مغناطيسي بين أيونات  $Cu^{II}$ . بدءاً من هياكل الأشعة السينية (  $i=1,2Cu_2ThL^I$  ) [37] لمشتقة ومع الأخذ في الاعتبار تكوين الإلكترونات  $3d^9_5f^0_3d^9$ ، تم أيضاً توسيع الحسابات لتشمل النماذج (  $i=3,4,6,7,9$  ) مع الحالة HS الثلاثية (  $S=13d^{\alpha}5f^03d^{\beta}$  ) وحالة كسر التناظر  $BS\beta$   $3d^{\alpha}5f^03d^{\beta}$  على التوالي. تم حساب ثابت الترابط  $Cu1\text{---}Cu2$  باستخدام صيغة ياماغيشي. [53 – 54] تم الإبلاغ عن طاقات HS/BS، مع قيم  $\langle S^2 \rangle$  المقابلة وثوابت الترابط  $J_{Cu-Cu}$  الموضحة في الجدول 6. مرة أخرى، تتطابق هذه القيم مع حالة الثلاثي النقي (2) أو خليط بنسبة 50٪ من حالة الثلاثي وحالة الفردي (1). لذلك، فإن تطبيق صيغة ياماغوشي أو النظر كما سبق في نظام الترابط الضعيف هو في الواقع مكافئ، كما هو متوقع في هذه الحالة (يجب الخروج من نظام الترابط الضعيف لملاحظة انحرافات كبيرة بين كلا النظامين).

| $Cu_2ThL^I$ | HS             | BS            | $\Delta E(eV)$ | $\langle S^2 \rangle$ |      | $J_{Cu-Cu} (cm^{-1})$ |
|-------------|----------------|---------------|----------------|-----------------------|------|-----------------------|
|             |                |               |                | HS                    | BS   |                       |
| $L^1$       | -626.3035698   | -626.30352727 | -0.00002       | 2.0                   | 1.00 | -0.16                 |
| $L^2$       | -603.52482804  | -603.52488533 | -0.00005       | 2.0                   | 1.00 | -0.40                 |
| $L^3$       | -676.24159660  | -676.24161297 | -0.00001       | 2.0                   | 1.00 | -0.13                 |
| $L^4$       | -706.16032211  | -706.16036949 | -0.00004       | 2.0                   | 1.00 | -0.32                 |
| $L^6$       | -663.53141806  | -663.53140929 | 0.000008       | 2.0                   | 1.00 | 0.06                  |
| $L^7$       | - 736.47552598 | -736.47547948 | 0.00004        | 2.0                   | 1.00 | 0.37                  |
| $L^9$       | -779.21030433  | -779.21019057 | 0.00011        | 2.0                   | 1.00 | 0.88                  |

الجدول (6-III): يمثل قيم TBE المحسوبة لحالات HS/BS لهياكل  $2Cu_2ThL^{1,2}$  التي تم ايجادها بواسطة الأشعة السينية، و فرق الطاقة (eV)  $\Delta E = E_{BS} - E_{HS}$ ، وكذلك قيم  $\langle S^2 \rangle_{HS/BS}$  وثوابت التزاوج المغناطيسي  $J_{Cu-U}(cm)^{-1}$ .

النتائج في الجدول (6-III):تظهر أن قيم حالتي HS و BS قريبتان جداً من حيث الطاقة، مما يؤدي إلى فرق في الطاقة ( $\Delta E$ ) صغير جداً وينتج عنه تزاوج مغناطيسي ضعيف جداً بين أيونات  $Cu^{II}$ ، وهذا



لذلك للحصول على فهم أعمق للدور المهم لبنية نواة  $Cu_2O_4U$  على التبادل المغناطيسي تم حساب ثابت التزاوج  $Cu-U$  لنموذج المركب  $(py)Cu_2UL^1$  ضد فيرومغناطيسي مع مراعاة مسافات الروابط المختلفة  $Cu---U$  مما يؤدي إلى قيمة زوايا بين روابط مختلفة  $Cu---O_b---U$ . تم تحسين بنية نموذج المركب  $(py)Cu_2UL^1$  مع الحفاظ على بنية نواة  $Cu_2O_4U$  ثابتة عند كل مسافات بين الروابط  $Cu---U$  من 3.50 إلى 3.65 Å.

يتم إجراء حسابات ثوابت  $Cu-U$  البنى النواة الثابتة المختلفة fc1-5 مع مسافات  $Cu---U$  تتغير بشكل متماثل من 3.50 إلى 3.65 Å لنموذج المركب  $(py)Cu_2UL^1$ . يمكن التحقق من الاستقرار النسبي للهياكل المحسنة المختلفة لنموذج  $(py)Cu_2UL^1$  تجاه تشوهات  $Cu_2O_4U$ . تم الحصول على الهيكل الأكثر استقرارًا عند مسافة  $Cu---U$  تساوي 3.55 Å، في حين أن المسافات التي تزيد عن 3.65 Å تؤدي إلى هياكل تظهر طاقات أعلى من 3 Kcal/mol مقارنةً بالهندسة الأكثر استقرارًا.

في الجدول 7 تُعرض الطاقات المحسوبة ZORA/B3LYP/TZP (بالإلكترون فولت) للحالات HS و BS وثابت  $Cu-U$  للهياكل fc1-5 في هذا الجدول، قيمة  $\langle Cu-O-U \rangle$  هي متوسط زوايا  $Cu1-O-U$  و  $Cu2-O-U$ .

| fixed core | $Cu---U$<br>(Å) | $\langle Cu-O-U \rangle$<br>(°) | HS          | BS          | $J_{CuU}$ |
|------------|-----------------|---------------------------------|-------------|-------------|-----------|
| fc1        | 3.50            | 108.9                           | -628.634434 | -628.634803 | -2.98     |
| fc2        | 3.55            | 109.8                           | -628.665128 | -628.665485 | -2.88     |
| fc3        | 3.60            | 110.8                           | -628.564672 | -628.564997 | -2.62     |
| fc4        | 3.62            | 111.2                           | -628.476657 | -628.476932 | -2.22     |
| fc5        | 3.65            | 111.7                           | -628.313549 | -628.313768 | -1.77     |

الجدول (7-III): الطاقات المحسوبة  $HS/BS/BS1/BS2 TBE$  (بالإلكترون فولت) للهياكل المختلفة fc1-5

لنموذج المركب  $(py)Cu_2UL^1$ .

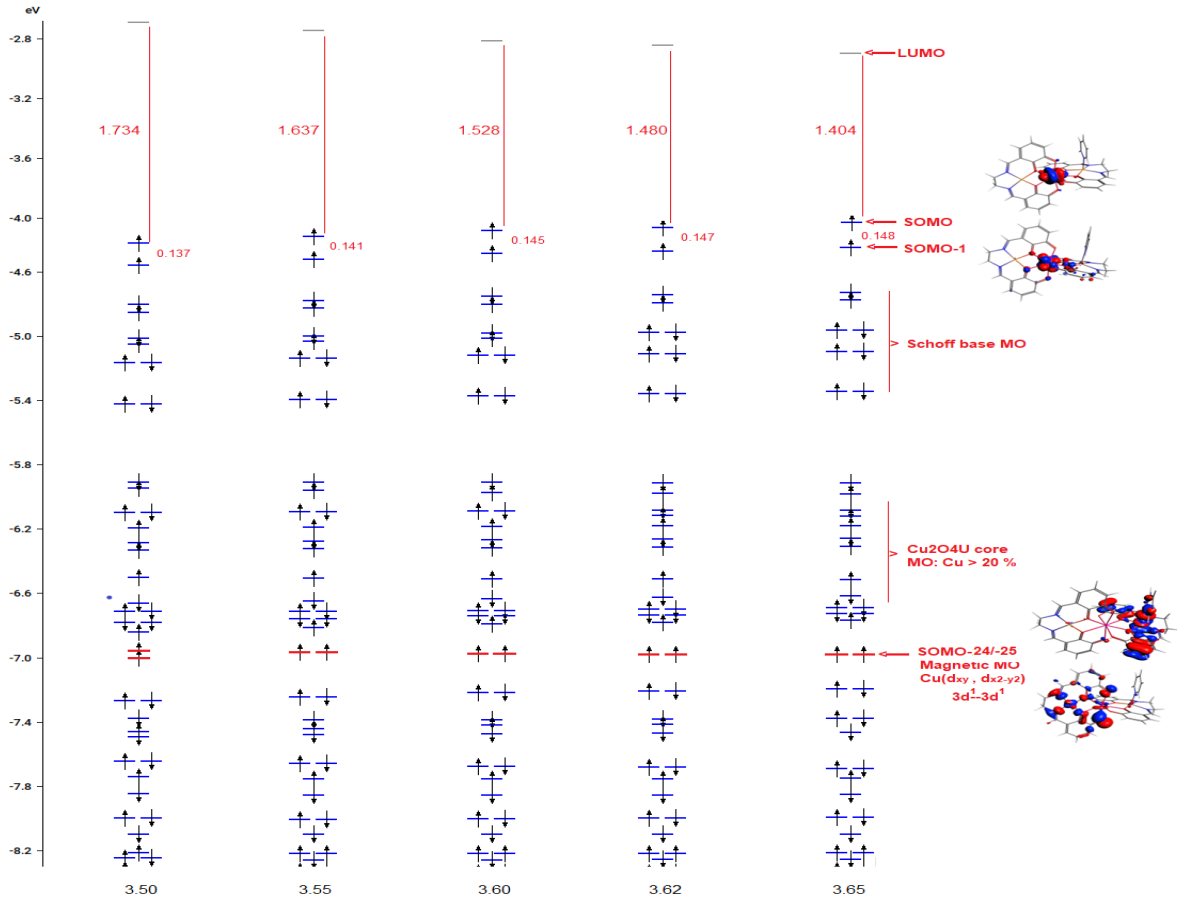
تشير النتائج في الجدول (7-III): إلى أن قيمة ثوابت  $J_{Cu-U}$  لمثل هذه الأنواع يرتبط بشكل وثيق بهندسة نواة  $Cu_2O_4U$  الجسرية، حيث تنخفض قيمتها بشكل كبير مع زيادة طول مسافة  $Cu---U$ . يشير

هذا الانخفاض في ثوابت التزاوج إلى تحول من الميزة الضد فيرومغناطيسية إلى الميزة الفيرومغناطيسية مع زيادة مسافات  $Cu---U$  وزوايا  $Cu-O-U$ .

يظهر مخطط  $MOs$  الحدودي لنماذج  $(py)fc1-5$   $Cu_2^{1-}$  في الحالة  $HS (S = 2)$  معروض في الشكل 3-4. وبالمثل للشكل 3-3،

يُظهر الشكل 3-4 أن المخطط يتكون من ثلاثة كتل مميزة من مستويات  $MO$ ؛ أعلى المستويات هي مستويات  $SOMO$  و  $SOMO-1$  المنفردة المتحللة  $\alpha$  مع انقسام طاقي حوالي  $0.14$  (ev)، وتحتها مباشرة تقع مستويات قاعدة شيف الجزئية متبوعة بمستويات  $UCu_2O_4$  الأساسية. زيادة على ذلك، يبدو أن  $SOMO$  و  $SOMO-1$  (الشكل 6) غير مستقرتين و  $LUMO$  مستقر مع زيادة زاوية بين  $Cu-Ob-U$ ، حيث ينخفض انقسام  $SOMO - LUMO$  من  $1.734$  (ev) إلى  $1.404$ . من الجدير بالذكر أن  $SOMO-24$  و  $SOMO-25$  التي تتوافق مع مستويين من  $Cu(d1)-Cu(d1)$   $MO$  من حيث الطابع كما هو موضح بسطح الكثافة المتساوية، مضطربة مغناطيسياً، وتصبح موزعة بشكل كبير وأعمق في الطاقة بالنسبة إلى  $SOMO/SOMO-1$ . هذا التوافق الطاقي الضعيف بين المدارات  $U(IV) 5f2$  ومستوى  $MO$  لاثنين من  $Cu(3d)$ ، من المحتمل أن يفسر التزاوج الضعيف المحسوب لتبادل  $Cu--U$  ضمن هذه الأنظمة (الجدول 4 و 8).

في الجدول (III-8): تُعرض الطاقات المحسوبة بطريقة  $ZORA/B3LYP/TZP$  والمساهمات المدارية ل  $SOMO$  و  $SOMO-1$  وكذلك ل  $SOMO-24/-25$  لنموذج مركب  $1Cu_2UL^1$ . يتم أيضاً الإبلاغ عن أوامر الروابط Mayer  $Cu--Ob/Ob-U$  و  $(NM)$  مع تغير مسافة  $Cu---U$  (Å). و تتوافق كذلك الزاوية  $\langle U\_Ob\_Cu \rangle$  (°) مع التغير المتوسط لزاويتين بين  $U\_Ob\_Cu1$  و  $U\_Ob\_Cu2$ .



الشكل-3-4: مخطط ZORA/B3LYP/TZP للمستويات MO في الحالة HS لنماذج  $UL^1_2$  التي تتوافق مع التغير المتماثل في مسافة الرابطة  $Cu-U$  من  $3.50 \text{ \AA}$  إلى  $3.65 \text{ \AA}$

من الملاحظ ، تُظهر نتائج الجدول (III - 8) أن  $SOMO-1$  و  $SOMO-2$  هي في الأساس مدارات  $5f$  بنسبة (وزن < 90%) دون مساهمة من مدارات  $Cu$ ، بينما تكون  $SOMO-24$  و  $SOMO-25$ ، الأعمق في الطاقة، هي مدارات قاعدة شيف الجزئية مع مساهمة كبيرة من مدارات  $Cu(3d)$  ( $10 < Cu < 30\%$ ). فيما يتعلق بمساهمة مدارات النحاس في  $SOMO-24/-25$  لنموذج المركب  $UL^1_2$  الجدول 8، تُظهر النتائج وجود تباين طفيف في مستويات الطاقة ولكن تبايناً كبيراً في نسبة  $Cu$  (%) التي تتكون بشكل أساسي من مدارات  $3d_{xy}$  و  $3d_{x^2-y^2}$  (الشكل 3-4)، بينما تتخفف نسبة  $Cu(3d_{xy})$  داخل  $SOMO-24$ ، من 30.3% إلى 10.3%، مع زيادة طول مسافة  $Cu-U$ ، على العكس، تزداد نسبة  $Cu(3d_{x^2-y^2})$  داخل  $SOMO-25$  من 7.6% إلى 30.8%. من الجدير بالذكر أن

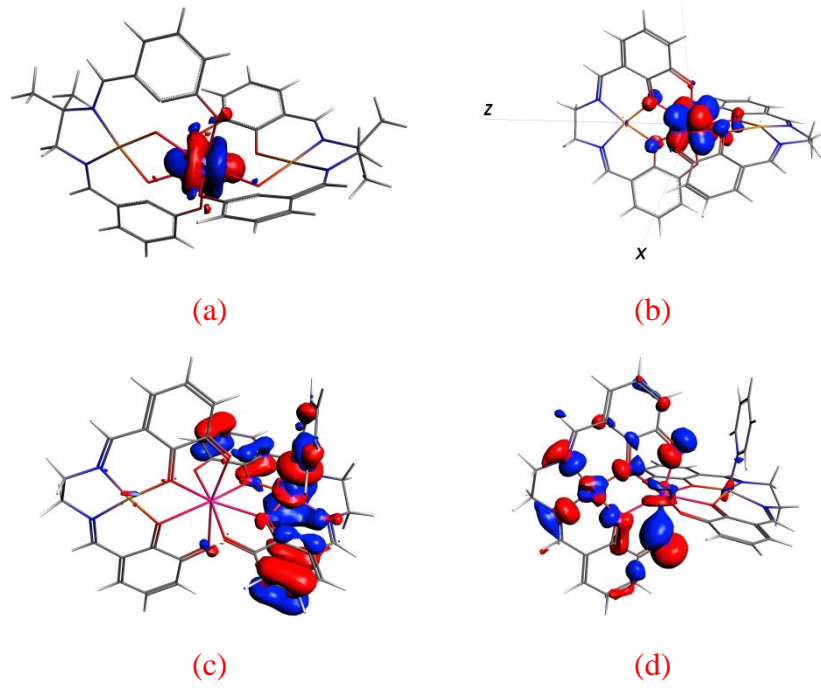
$SOMO-24/-25$  تتوافق مع أعلى مساهمة من المدارات المعدنية  $Cu$  (%)، ومن المحتمل أن تشارك مثل هذه المدارات  $3d^1-3d^1$ ، بشكل كبير في تفاعل التزاوج المغناطيسي بين  $Cu-U$ .

| fixed core | Cu—U<br>(Å) | Energy (eV)<br>% (6d/5f/U/CuL/Cu) |                           |                           |                              | <Cu1/2—O><br><O—U> |                |
|------------|-------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------|----------------|
|            |             | SOMO                              | SOMO-1                    | SOMO-24                   | SOMO-25                      | Mayer              | NM             |
| fc1        | 3.50        | -4.422<br>0/86.5/86.5/0/0         | -4.422<br>0/79/79/4.6/0   | -6.956<br>0/3/3/75.8/30.3 | -7.103<br>0/5/5/75.2/7.6     | 0.401<br>0.187     | 0.833<br>1.171 |
| fc2        | 3.55        | -4.380<br>0/90.7/90.7/0/0         | -4.521<br>0/91.4/74.0/0/0 | -6.965<br>0/0/0/71.2/29.4 | -6.992<br>0/4.4/4.4/62.1/7.9 | 0.402<br>0.191     | 0.823<br>1.169 |
| fc3        | 3.60        | -4.340<br>0/91.6/91.6/0/0         | -4.485<br>0/91.4/91.4/0/0 | -6.975<br>0/0/0/69.9/23.8 | -6.987<br>0/0/0/70.9/13.7    | 0.408<br>0.180     | 0.813<br>1.167 |
| fc4        | 3.62        | -4.324<br>0/90.7/90.7/0/0         | -4.471<br>0/91.4/89.4/0/0 | -6.978<br>0/0/0/69.4/12.1 | -6.990 -<br>0/0/0/70.8/23.6  | 0.410<br>0.182     | 0.809<br>1.166 |
| fc5        | 3.65        | -4.201<br>0/91.5/91.5/0/0         | -4.449<br>0/91.2/91.2/0/0 | -6.980<br>0/0/0/72.4/10.3 | -6.997<br>0/0/0/72.6/30.8    | 0.413<br>0.186     | 0.803<br>1.165 |

الجدول (8-III): يمثل المساهمات المدارية الأكثر أهمية و المحسوبة بطريقة ZORA/B3LYP/TZP ل SOMOs لنموذج المركب Cu<sub>2</sub>UL1(py) وأوامر الروابط المتوسطة Mayer Cu—Ob/Ob—U و NM مع تغير مسافة Cu—U (Å).

إضافة على ذلك، فإن عدم استقرار SOMO-1 و SOMO مع زيادة مسافة Cu—U (الجدول 8)، يجعل التوافق الطاقى أضعف بكثير بين مدارات U(5f) ومدارات Cu(3d) التي تؤثر على تفاعلات التزاوج بين Cu—U، ويُفسر انخفاض الخاصية الضد فيرو مغناطيسية (AF) داخل نظام LI. وبالمثل، تتصرف المدارات المغناطيسية SOMO-24 و SOMO-25 بطريقة معاكسة، حيث يستقر الأول بينما يتزعزع الثاني استقراره قليلاً مع زيادة طول مسافة Cu—U.

فيما يتعلق بنسبة تكوين المدارات ل SOMO و SOMO-1 (الجدول III-8) ومخطط الأسطح المتساوية الخاصة بها كما هو موضح في الشكلين 7a و 7b، تظهر هذه المستويات بشكل رئيسي طابع المدارات المعدنية 5f<sub>xy</sub> 5f<sub>z</sub><sup>3</sup> 5f<sub>xz</sub><sup>2</sup> مع مساهمة صغيرة من مجموعات الأوكسجين الجسرية. على العكس، تظهر SOMO-24 و SOMO-25 (الشكل c,d7) أنها غير متمركزة تماماً داخل نواة UCu<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. تعكس هذه الخصائص التنسيق التساهمي عبر نواة U[Cu(μ—O)]<sub>2</sub> الجسرية لصالح التفاعلات الفائقة التبادل (superexchange interactions).



الشكل 3-5: مخطط كثافة الأسطح المتساوية لـ  $SOMO$  (a)،  $SOMO-1$  (b)،  $SOMO-24$  (c)، و (d)  $SOMO-25$  (سطح الكثافة المتساوية عند  $0.0025 e bohr^{-3}$ )

فيما يتعلق بتغير أوامر الروابط Mayer و  $NM$  في سلسلة  $fc1-5$  (الجدول III-8)، يمكن ملاحظة أن قيمها تظل عالية، بما يتماشى مع الطابع التساهمي للروابط.

### III-الخاتمة:

في هذا العمل تمت دراسة ثوابت التزاوج التبادلي بين مراكز  $Cu(II)$  و  $U(IV)$  البارامغناطيسية في سلسلة من قواعد شيف للمركبات ثلاثية النواة المتمثلة في المركب  $L M_2 An L^i$  ( $M^{II} = Zn, Cu$   $An^{IV} = Th, U$ ;  $L Schiff base$ ;  $i = 1-4,6,7,9$ ) تمت دراستها نظرياً باستخدام حسابات  $DFT$  النسبية على مستوى  $ZORA/B3LYP/TZP$  بتزاوج مع طريقة التناظر المكسور ( $BS$ ). تُظهر المركبات المحتوية على اليورانيوم نواة مزدوجة الأوكسجين الجسرية  $U[Cu(\mu - O)]_2$ ، مع مراكز  $Cu---U$  متجاورة ومراكز  $Cu---Cu$  غير متجاورة. بيئة اليورانيوم هي نفسها في جميع المركبات. تم تأكيد الانتقال من الطابع الضد فيرومغناطيسي ( $AF$ ) إلى الفيرومغناطيسي ( $Fe$ ) الذي لوحظ تجريبياً لتفاعل  $Cu---U$ ، عند الانتقال من سلسلة  $L1,2,3,4$

إلى النوى ثنائية الإيمينو L6,7,9 من خلال الحسابات. التب تشير إلى ان ثابت التزواج المغناطيسي معتدل  $JCuU$ ، مع حدود دنيا وعليا  $+7.45 < J < -2.68 \text{ Cm}^{-1}$ ،

وهو ما يتوافق جيداً مع القيم التجريبية المتاحة ( $+5.2 < J_{min} < -3.6 \text{ Cm}^{-1}$ ). تم تأكيد هذا التحول من AF/F خلال دراسة مركبات  $ZnCuUL^I$  ، في حين سمحت دراسة سلسلة مركبات بتأكيد القيمة الصغيرة المتوقعة لثابت تبادل  $Cu---Cu$ . تم التحقيق في تأثير التغيرات الصغيرة في مسافة  $Cu---U$  وزاوية  $Cu\_O\_U$  على ثوابت التبادل مع اعتبار نموذج  $Cu_2UL^1$  على الرغم من أن التبادل المغناطيسي القوي داخل نوى  $UCu_2O_4$  يتم الحفاظ عليه عند تطبيق تغييرات صغيرة في بنية النواة، فإنه يُظهر أن الطابع الضد فيرومغناطيسي يقل مع زيادة طول مسافة  $Cu--U$  في حالة نموذج  $(py)Cu_2UL^1$ . تم تدعيم بيانات التحليل الهيكلي والإلكتروني المجمع من خلال تحليل  $MO$  الذي يدعم أن الاتصال الإلكتروني  $Cu---U$  الذي يفضل تفاعلات التبادل الفائق المغناطيسي في مثل هذه الأنظمة الثلاثية النواة  $Cu_2UL^I$  ، ينشأ جزئياً من الجسور الأوكسجين التساهمية  $Cu\_O\_U$  في نواة  $UCu_2O_4$ .

ملخص:

لقد تطرقنا في هذا العمل إلى مختلف طرق ميكانيكا الكم وأهم التقريبات المستعملة في كل طريقة، كما قمنا بدراسة نظرية لتأثير الهندسة الجزيئية على ثابت التزاوج سبين-سبين لمجمعات قاعدة شيف ثلاثية النواة  $M_2AnL^i$  (  $i= 1 - 4,6,7,9$  ) للحالة 3d-5f-3d.

وتم اجراء الحسابات باستخدام البرنامج ADF الذي يستند أساسا على نظرية تابعة دالة الكثافة DFT في المستوى DFT/ZORA وباستعمال تقريب التابعة BP86 و B3LYP بالإضافة TZP جنبا الى جنب مع نهج التناظر المكسور BS.

والنتائج المتحصل عليها في هذه المذكرة على توافق تام مع النتائج التجريبية، هذا ما يثبت نجاعة المقاربة والطريقة المتبعة في الدراسة.

الكلمات المفتاحية: DFT، سبين-سبين،  $M_2AnL^i$ ، ADF، ZORA.

### Abstract :

In this work, we have explored various methods of quantum mechanics and the most important approximations used in each method. We have also studied theoretically the effect of molecular geometry on the spin-spin coupling constant of tri-nuclear Schiff base complexes (i) for the 3d-5f-3d case.

The calculations were performed using the ADF program, which is based on the Density Functional Theory (DFT) at the DFT/ZORA level and using the GGA(BP86) and B3LYP functionals along with the TZP basis set and the Broken Symmetry (BS) approach.

The results obtained in this thesis are in full agreement with the experimental results, which proves the effectiveness of the approach and method used in the study.

**Keywords :** DFT، spin-spin،  $M_2AnL^i$ ، ADF، ZORA.

## قائمة المراجع

- [1] شاء الله رجاء، ذرة الهيدروجين والذرات الشبيهة بهافي معادلة ديراك، مذكرة ماستر 2، جامعة قاصدي مرباح \_ ورقلة 2018.
- [2]السعدي بري، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ (  $GdInX_2$  )  $X = Cu ; Ag ; Au$  أطروحة دكتوراه. جامعة سطيف 1 -الجزائر، 2013م.
- [3]M.Born and R.Oppenheimer, *Annaeln der Physik*, 389 (20) (1927) 457-484
- [4]A.Menedjhi , N.Bouarissa,S.saib,M.Boucenna,F.Merzag, *Acta.Phys.Pol.A* 137 (2020).486  
H.Ghodbane,L.Tabourot, *physica B* 553 (2019)
- [5]A. Khaldi, N. Bouarissa H.Ghodbane, L. Tabourot, *physica B* 553 (2019)
- [6] مسعي أميمة و لعواسة ملاك، دراسة الخصائص البنوية والالكترونية وحساب ضغط التحول أنصاف نواقل ثنائية ذات قاعدة الغاليوم، مذكرة تخرج لنيل شهادة تعليم متوسط ، المدرسة العليا للأساتذة سكيكدة 2023.
- [7]Meskaldji Samir. Etude théorique des propriétés physicochimiques de complexes d'éléments f, Doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie (2012).
- [8]Seddik Boucenna ,Étude théorique DFT des propriétés magnétiques de complexes organométalliques d'actinides, Doctorat, UNIVERSITÉ DES FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE 1,2022.
- [9] غيث جمال عساف، مقدمة في الكيمياء الحسابية، الإصدار الأول، جامعة عزت باسيال تركيا 2017.
- [10] مريات مسعودة. دراسة الخصائص المغناطيسية بواسطة المبادئ الولية. جامعة ورقلة 2015.
- [11]Mohamed Nazim Benaouda. Etude Theorique des complexes organométhalliques à base de ruthenium par des calculs de chimie quantique, Magister de L'Université d'Oran-Algerie (2012).
- [12]Mulliken R.S., *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 1833-1846.
- [13]Thanh Tung Nguyen-Dang. *ChimieQuantiqueCHM-13212*(2001).
- [14]L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, (1930) 376
- [15]L. J. Sham and W. Kohn ،One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. *Phys. Rev.* 145 (2) (1966).
- [16]S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APWmethods : a stepbystep introduction Belgium* August 6, 2004
- [17]] (a) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.* (1973) 2, 41. (b) Versluis, L.; Ziegler, T. J. *Chem. Phys.* (1988) 88, 322 .(c) te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Phys.* (1992) 99, 84. (d) van Lenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends E. J. *J. Chem. Phys.* (1996) 105, 6505. (e) van Lenthe, E.; Ehlers, A. E.; Baerends, E. J. *J. Chem Phys.* (1999) 110, 8943
- [18](a) E. Fermi, *Rend. Acad. Naz. Lincei*, (1927) 6, 602. (b) L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* (1927) 23, 542. (c) E. Wigner, *Phys. Rev.* (1934) 46, 1002.

- [19]P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Tricky, Chem. Phys. Lett, 399 (1990).
- [20]J.P Perdew ,K.Burke,and M.Ernzerhof.Phys.Rev.Lett.77,3865(1996).
- [21]L. He. F. Liu, G. Hautier,M.J.T. Oliveira, M. A. L. Marques, F. D. Vila, J. J. Rehr, G. M. Rignanese, and Aihui Zhou , Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation, Phys. Rev.B 89.064435 :1-15(2014).
- [22]Robert GP, Yang W (1989), Oxford University Press, 350 (ISBN 0-19-509276-7).
- [23]Engel E, Dreizler RM (1996), Topics Curr Chem, 181, 1.
- [24]Van Lenthe E (1996), thèse PhD ; the zora equation, Université Vrije d'Amsterdam, pays bas
- [25]Boulmene Rida. Etude théorique de l'aspect microscopique de la capture et du stockage de CO2 par les zéolites : étude des sous-entités Zn-Imidazole et triazole avec CO2. Doctorat de l'université Paris-Est Marne la vallée, Paris et l'université Mohammed VRabat, Maroc (2016).
- [26]سناني رقية وسالمي ناريمان، تطبيقات ميكانيك الكم في علوم المادة، مذكرة تخرج نيل شهادة أستاذ تعليم ثانوي،المدرسة العليا للأستاذة سكيكة 2018.
- [27]Yasser Karzazi. Structure électronique et champ de forces moléculaire des cycloimmonium ylures, Doctorat de l'université des sciences et technologies de LILLE 1 (1996).
- [28]J. M. Foster, "A Simple Molecular Orbital Theory for Conjugated Systems," Journal of Chemical Physics, vol. 22, no. 10, pp. 1329-1336, 1954.
- [29]R. Hoffmann, "A Unified View of Valence Bond Theory and Molecular Orbital Theory," Angewandte Chemie International Edition, vol. 8, no. 9, pp. 1-11, 1969.
- [30]P. W. Atkins, Physical Chemistry, 10th ed., Oxford University Press, 2009.
- [31]د.عبد العزيز إبراهيم الواصل، الكيمياء العضوومعدنية لعناصر المجموعات الرئيسية، كتاب، قسم الكيمياء-كلية العلوم جامعة الملك مسعود2022.
- [32]د.عبد الرحمان أبو النصر و د. محمد على عبد الوهاب، كتاب الكيمياء العامة.
- [33]د.محمد حمدي إبراهيم ود. عبد الرحمان أبو النصر، كتاب الكيمياء الفيزيائية.
- [34] سيود عبلة ،دراسة الخصائص المغناطيسية للمركب  $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$  من اجل  $x=0.25-0.5$  مذكرة ماستر اكاديمي مجال علوم المادة , جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2018
- [35] فوزي غالب عوض -الفيزياء الصلب الجزء الثاني 2011-2012
- [36]Salmon, L.; Thuéry, P.; Rivière, E.; Girerd, J.-J.; Ephritikhine, M. Versatility of the nature of the magnetic Cu(II)-U(IV) interaction. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of Cu<sub>2</sub>U and CuU compounds. Dalton Trans. **2003**

- [37] Salmon, L.; Thuéry, P.; Rivière, E.; Girerd, J.-J.; Ephritikhine, M. Synthesis, Structure, and Magnetic Behavior of a Series of Trinuclear Schiff Base Complexes of 5f ( $U^{IV}$ ,  $Th^{IV}$ ) and 3d ( $Cu^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ) Ions. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 83–93.
- [38] Le Borgne, T.; Rivière, E.; Marrot, J.; Girerd, J.-J.; Ephritikhine, M. Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Behavior of Linear  $M_2^{II}U^{IV}$  Complexes ( $M = Co, Ni, Cu, Zn$ ). *Angew. Chem. Ed. Int.* **2000**
- [39] J. D. Rinehart, T. D. Harris, S. A. Kozimor, B. M. Bartlett, J. R. Long. Magnetic Exchange Coupling in Actinide-Containing Molecules, *Inorg. Chem.*, **2009**
- [40] Teyar, B.; Belkhiri, L.; Costuas, K.; Boucekkine, A.; Meyer, K. Electronic Structure and Magnetic Properties of Dioxo-Bridged Diuranium Complexes with Diamond-Core Structural Motifs: A Relativistic DFT Study. *Inorg. Chem.* 2016
- [41] Billel Teyar, Seddik Boucenina, Lotfi Belkhiri, Boris Le Guennic, Abdou Boucekkine, Marinella Mazzanti. Theoretical investigation of the electronic structure and magnetic properties of oxo-bridged uranyl based dinuclear and trinuclear complexes. *Inorg. Chem.* 2019
- [42] AMS 2021.107, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, R. Rüger, M. Franchini, T. Trnka, A. Yakovlev, E. van Lenthe, P. Philipsen, T. van Vuren, B. Klumbers, T. Soini
- [43] Velde G, Bickelhaupt FM, Baerends EJ, Fonseca Guerra C, van Gisbergen, SJA, Snijder JG, Ziegler T (2001) Chemistry with ADF. *J Comput Chem*
- [44] Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *J Phys Rev A, General Physics*
- [45] Samir Meskaldji, Lotfi Belkhiri, Rémi Maurice, Karine Costuas, Boris Le Guennic, Abdou Boucekkine, and Michel Ephritikhine, Electronic structure and magneto-structural correlations study of  $Cu_2UL$  trinuclear Schiff base complexes: a 3d-5f-3d case.
- [46] Reed AE, Curtiss LA, Weinhold F (1988) Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem Rev* 88: 899-926.
- [47] Mayer I (1983) Charge, bond order and valence in the ab initio SCF theory. *Chem Phys Lett* 97: 270-274
- [48] Nalewajski RF, Mrozek J (1994) Modified valence indices from the two-particle density matrix. *Int J Quantum Chem* 51: 187-200
- [49] Nalewajski RF, Mrozek J, Michalak A. Two-electron valence indices from the Kohn-Sham orbitals. *Int J Quantum Chem* (1997) 61: 589-601
- [50] Wu H, Wu QY, Wang CZ, Lan JH, Liu ZR, Chai ZF, Shi WQ (2016) New insights into the selectivity of four 1,10-phenanthroline-derived ligands toward the separation of trivalent actinides and lanthanides: a DFT based comparison study. *Dalton Trans. Int Ed* 2016, 45, 8107-8117.
- [51] Kozimor, S. A.; Yang, P.; Batista, E. R.; Boland, K. S.; Burns, C. J.; Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Martin, R. L.; Wilkerson, M. P.; Wolfsberg, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12125–12136
- [52] Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; Sorace, L.; Vostrikova, K. Antiferromagnetic Coupling in a Gadolinium(III) Semicquinonato Complex. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 246-248.

[53]Singh, S. K. Tibrewal, N. K. Rajaraman. G. Density functional studies on dinuclear {Ni<sup>II</sup>Gd<sup>III</sup>} and trinuclear {Ni<sup>II</sup>Gd<sup>III</sup>Ni<sup>II</sup>} complexes: magnetic exchange and magneto-structural maps. Dalton Trans., **2011**, 40, 10897.

[54] Yamaguchi, K.; Jensen, F.; Dorigo, A.; Houk, K.N. A spin correction procedure for unrestricted Hartree-Fock and Møller-Plesset wavefunctions for singlet diradicals and polyradicals. Chem. Phys. Lett. **1988**, 149, 537

[55]Lukens, W.W.; Walter, M.D. Quantifying Exchange Coupling in f-Ion Pairs Using the Diamagnetic Substitution Method. Inorg. Chem. **2010**, 49, 4458–4465

[56]Neidig, M. L.; Clark, D. L.; Martin, R. L. Covalency in f-element complexes. Coord. Chem. Rev. **2013**, 257, 394–406

[57]Maurice, R. E. Renault, Y. Gong, P. X. Rutkowski, Gibson, J. K. Synthesis and Structures of Plutonyl Nitrate Complexes: Is Plutonium Heptavalent in PuO<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>? Inorg. Chem. **2015**, 54, 5, 2367–2373